

Fluorene-containing polymers and compounds useful in the preparation thereof

Publication number: JP11510535 (T)

Publication date: 1999-09-14

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: C07C17/26; C07C17/266; C07C25/22; C07C25/24; C07C43/225; C07C69/00; C07C211/48; C07C211/52; C08G61/00; C08G61/02; C08G61/10; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/42; C07C17/00; C07C25/00; C07C43/00; C07C69/00; C07C211/00; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/42; (IPC1-7): C08G61/10; C07C25/24; C07C43/225; C07C211/52

- European: H01L51/00M2F; C07C17/26B6; C07C17/266; C07C25/22; C07C25/24; C07C43/225; C07C69/00J1; C07C211/48; C08G61/00; C08G61/02; C08G61/10; C09K11/06; H01L51/00M2B2; H01L51/00M2B6

Application number: JP19970507765T 19960726

Priority number(s): US19950508942 19950728; US19950508943 19950728; WO1996US12290 19960726

Also published as:

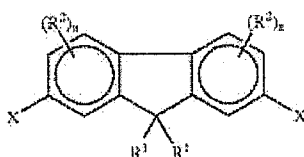
JP3865406 (B2)
US6169163 (B1)
WO9705184 (A1)
TW384295 (B)
JP2007224026 (A)

more >>

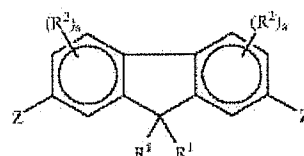
Abstract not available for JP 11510535 (T)

Abstract of corresponding document: **US 6169163 (B1)**

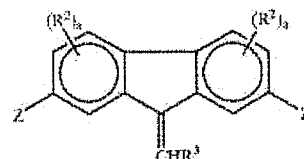
A compound of the formula: and compounds of the formulas: wherein R¹ is independently in each occurrence C1-20 hydrocarbyl or C1-20 hydrocarbyl containing one or more S, N, O, P or Si atoms, C4-16 hydrocarbyl carbonyloxy, C4-16 aryl (trialkylsiloxy) or both R¹ may form with the 9-carbon on the fluorene ring a C5-20 ring structure or a C4-20 ring structure containing one or more heteroatoms of S, N or O; R² is independently in each occurrence C1-20 hydrocarbyl, C1-20 hydrocarbyloxy, C1-20 thioether, C1-20 hydrocarbylcarbonyloxy or cyano; R³ is independently in each occurrence C1-20 hydrocarbyl or C1-20 hydrocarbyl substituted with di (C1-20 alkyl)amino, C1-20 hydrocarbyloxy or C1-20 hydrocarbyl or tri(C1-10 alkyl)siloxy; a is independently in each occurrence 0 or 1; X is independently in each occurrence a halogen moiety; and Z is independently in each occurrence -B(OH)₂, -B(OR)₄ or wherein R₄ is independently in each occurrence a C1-10 alkyl group and R₅ is independently in each occurrence a C2-10 alkylene group.



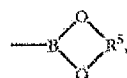
(I)



(II)



(III)



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-510535

(43) 公表日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

C 0 7 C 25/24

C 0 7 C 25/24

43/225

43/225

C

211/52

211/52

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願平9-507765
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 7月26日
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 1月27日
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 2 2 9 0
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 5 1 8 4
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 2月13日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 5 0 8 , 9 4 2
(32) 優先日 1995年7月28日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 5 0 8 , 9 4 3
(32) 優先日 1995年7月28日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, アボット ロード, ダウセンタ
ー 2030
(72) 発明者 ウー, エドマンド, ビー,
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, メイフィールド レーン 300
(72) 発明者 インバスカラン, マイケル
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, ワルデン ウッズ コート
2614
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 7-アリールー 9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマー

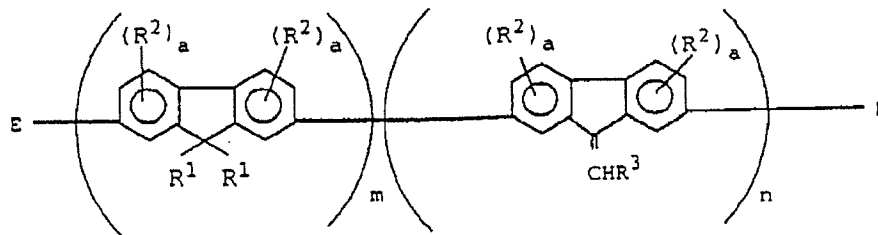
(57) 【要約】

本発明は、2, 7-置換-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーに関する。このフルオレン、オリゴマー及びポリマーは9位において、所望により硫黄、窒素、酸素、リンもしくは珪素ヘテロ原子を1以上含んでもよい2つのヒドロカルビル部分、フルオレン環の9位の炭素と形成されたC₆₋₁₀環構造、硫黄、窒素もしくは酸素のヘテロ原子を1以上含む9位の炭素と形成されたC₄₋₁₀環構造、又はヒドロカルビル部分で置換されている。一実施態様において、このフルオレンは2位及び7位において、架橋もしくは連鎖延長することのできる部分もしくはトリアルキルシロキシ部分でさらに置換されていてもよいアリール部分で置換されている。このフルオレンポリマー及びオリゴマーは2位及び7'位において置換していてもよい。このフルオレンオリゴマー及びポリマーのモノマーユニットは互いに2位及び7'位において結合している。2, 7'-アリールー 9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーはさらに互いに反応して、架橋もしくは連鎖延長することのできる末端2, 7'-アリール部分における所望の部分が連鎖延長

もしくは架橋されることによってより高分子量のポリマーを形成することができる。また、この化合物の製造方法も開示されている。

【特許請求の範囲】

1. 下式



(上式中、Eは各々独立に、水素、ハロゲン、アリール又は連鎖延長もしくは架橋することのできる反応性基で置換されたアリール、又はトリアルキルシロキシ部分であり、

R¹は、各々独立に、C₁₋₂₀ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1以上含むC₁₋₂₀ヒドロカルビルであり、又は2つのR¹はフルオレン環の9位の炭素と共に、C₅₋₂₀環構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含むC₄₋₂₀環構造を形成してもよく、

R²は、各々独立に、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ、C₁₋₂₀チオエーテル、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシカルボニル、C₁₋₂₀ヒドロカルビルカルボニルオキシ、又はシアノであり、

R³は、各々独立に、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、又はジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルで置換したC₁₋₂₀ヒドロカルビルであり、

aは、各々独立に、0～1の数であり、そして

m及びnは負でない数であり、n+mは10以上である)

を有し、5未満の多分散度を有する化合物。

2. Eが各々独立に、アリール、ヒドロキシで置換したアリール、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エチニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリアルキルシロキシ、トリフルオロビニルエーテル部分、又はベンゾシクロブテンであり、

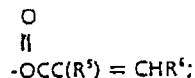
R¹がC₁₋₁₂アルキル、C₆₋₁₀アリール、アルキル置換アリール、C₄₋₁₆ヒド

ロカルビルカルボキシレート又は(C₉₋₁₆アリール)トリアルキルシロキシであり、

R²がC₁₋₁₂アルキル、C₆₋₁₀アリール、アルキル置換アリール、C₁₋₁₂アルコキシ、C₁₋₁₂アルコシカルボニル、C₆₋₁₀アリールオシカルボニル、アルキル置換アリールオシカルボニル、C₁₋₁₂アルキルカルボニルオキシ、C₆₋₁₀アリールカルボニルオキシ、アルキル置換アリールカルボニルオキシ、C₆₋₁₀アリールオキシ、アルキル置換アリールオキシ、シアノ、又はC₁₋₂₀アルキルチオであり、

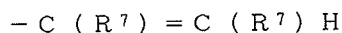
R³が、好ましくはC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、1以上の環式脂肪族環を含むC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、又はフェニル部分であり、これは所望によりジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシ又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ部分で置換していてもよい、請求項1記載の化合物。

3. Eが下式

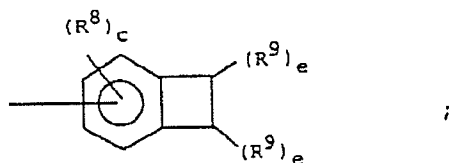


で表されるアクリレートもしくはメタクリレートエステル、又は下

式



で表されるエテニル部分、又は下式



で表されるベンゾシクロブテン部分であり、

R⁵が、各々独立に、水素又はC₁₋₄アルキルであり、

R⁶が、各々独立に、水素又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルであり、

R⁷が、各々独立に、水素、C₁₋₂₀ヒドロカルビル又はC₁₋₂₀ヒドロカルビル

オキシであり、

R^8 が、各々独立に、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルキルチオ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{6-20} アリールチオ、 C_{7-20} アラルコキシ、 C_{7-20} アルカリールオキシ、 C_{7-20} アルカリールチオ、 C_{7-20} アラルキル、 C_{7-20} アラルキルチオ、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、又はアミノであり、

R^9 が、各々独立に、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} アルキル、アミド、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

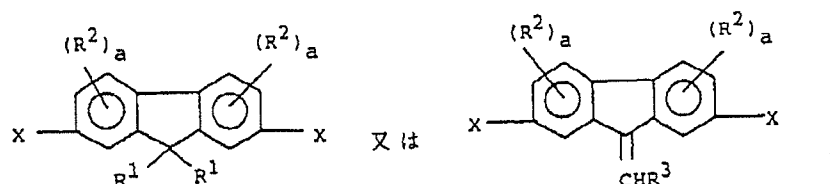
c が、各々独立に、0～3の整数であり、そして

e が、各々独立に、0～2の整数である、請求項2記載の化合物。

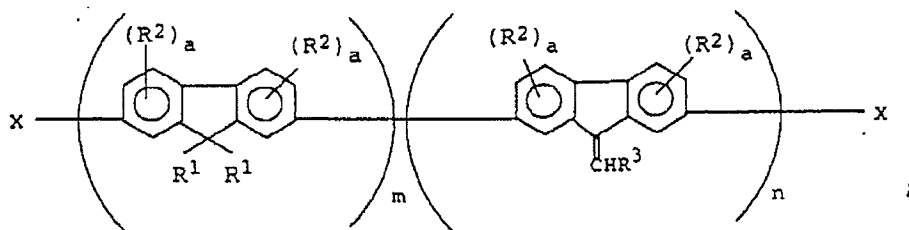
4. 9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーの製造方法であつ

て、触媒量の二価ニッケル塩、少なくとも理論量の亜鉛粉末、トリヒドロカルビルホスフィン及び所定量の反応を促進することのできる化合物の存在下において、極性溶媒及び所望により芳香族炭化水素もしくはエーテルを含む補助溶媒中で、9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを形成するに十分な条件において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンを接触させることを含む方法。

5. 2,7-ジハロ-9-置換フルオレンが下式



で表され、9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーが下式



で表され、上式中、 R^1 は、各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1以上含む C_{1-20} ヒドロカルビルであり、又は2つの R^1 はフルオレン環の9位の炭素と共に、 C_{5-20} 環構造又はヘテロ原子を1以上含む C_{4-20} 環構造を形成してもよく、

R^2 は、各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシ、 C_{1-20} チオエーテル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシカルボニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、又はシアノで

あり、

R^3 は、各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル、又はジ(C_{1-20} アルキル)アミノ、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシもしくは C_{1-20} ヒドロカルビルで置換した C_{1-20} ヒドロカルビルであり、

aは0又は1の数であり、

mは1以上の数であり、

nは0以上の数であり、

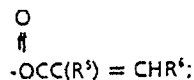
$m+n$ は10以上であり、

Xはハロゲン部分である、請求項4記載の方法。

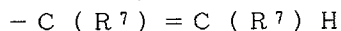
6. 反応混合物が、式X-F(式中、Xは、各々独立に、アリール、ヒドロキシで置換したアリール、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル部分、又はベンゾシクロブテンであり、 R^1 は、各々独立に、 C_{3-12} アルキル、 C_{6-10} アリール、 C_{4-16} ヒドロカルビルカルボニルオキシ又は(C_{9-16} アリール)トリアルキルシロキシである)

の化合物をさらに含む、請求項4記載の方法。

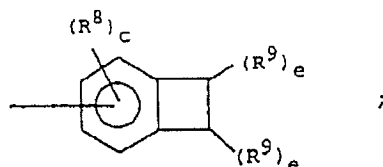
7. アクリレートもしくはメタクリレートエステルが下式



で表され、エテニル部分が下式



で表され、ベンゾシクロブテンが下式



(上式中、 R^5 は、各々独立に、水素又は C_{1-4} アルキルであり、

R^6 は、各々独立に、水素、 C_{1-20} ヒドロカルビル又は C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

R^7 は、各々独立に、水素、 C_{1-20} ヒドロカルビル又は C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

R^8 は、各々独立に、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルキルチオ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{6-20} アリールチオ、 C_{7-20} アラールコキシ、 C_{7-20} アルカリールオキシ、 C_{7-20} アルカリールチオ、 C_{7-20} アラールキル、 C_{7-20} アラールキルチオ、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、又は C_{1-20} ジアルキルアミノであり、

R^9 は、各々独立に、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、ニトロ、ハロ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} アルキル、アミド、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

b は、各々独立に、0～3の整数であり、

c は、各々独立に、0～3の整数であり、そして

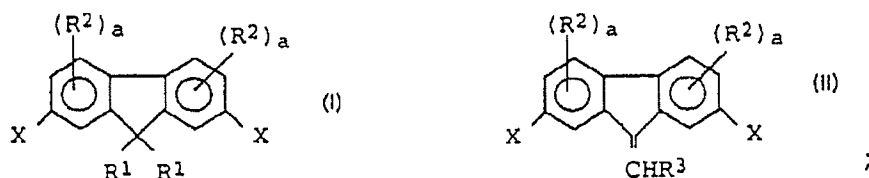
e は、各々独立に、0～2の数である、請求項6記載の方法。

8. 式X-Fのハロ芳香族化合物に対する2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのモ

ル比が0.5:1~50:1であり、二価ニッケル塩がハロ芳香族化合物と2,7-ジハロフルオレンの量の0.01~20モルパーセントの量存在し、亜鉛粉末がハロ芳香族化合物と2,7-ジハロフルオレンの量の100~300モルパーセントの量存在し、トリアリールホスフィンがハロ芳香族化合物と2,7-ジハロフルオレンの量の10~50モルパーセントの量存在し、そして反応を促進することのできる化合物の量が二価塩の100~150モルパーセントである、請求項7記載

の方法。

9. 下式 I 又は II



(上式中、 R^1 は、各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1以上含む C_{1-20} ヒドロカルビルであり、又は2つの R^1 はフルオレン環の9位の炭素と共に、 C_{5-20} 環構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含む C_{4-20} 環構造を形成してもよく、

R^2 は、各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシ、 C_{1-20} チオエーテル、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、又はシアノであり、

R^3 は、 C_{1-20} 直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、環式脂肪族環を1以上含む C_{3-20} 直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、 C_{6-20} アリール、 C_{7-20} アルキル置換アリール部分であり、 C_{1-20} 脂肪族もしくは環式脂肪族環を1以上含む C_{3-20} 脂肪族は、ジ(C_{1-20} アルキル)アミノ、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシ、トリ(C_{1-10} アルキル)シロキシもしくは C_{1-20} ヒドロカルビルで置換していてもよく、

a は、各々独立に、0~1の数であり、そして

Xはハロゲン部分である)

で表される置換フルオレン。

10. a が0である、請求項9記載の置換フルオレン。

【発明の詳細な説明】

2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマー

本発明は、9位において置換された新規な2,7-ジハロフルオレン及びそのような9-置換2,7-ジハロフルオレンの製造方法に関する。本発明はまた、2,7-アリール-9-置換フルオレン及びこれより製造された9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーに関する。本発明はさらに、そのようなフルオレン、オリゴマー及びポリマーの製造方法に関する。本発明はまた、そのようなフルオレン、オリゴマー及びポリマーより製造されたフィルム及びコーティング、並びにそのようなフィルム及びコーティングの製造方法に関する。

9位においてアルキル基により置換されたフルオレンのポリマー及びオリゴマーは、FukudaらのJapanese Journal of Applied Physics, Vol.28, pp.L1433-L1435(1989)に報告されている。そのようなポリマーは発光ダイオードの製造における発光材料として有効であることが記載されている。これらのポリマーは、適当なフルオレンモノマーを大過剰の酸化性金属塩、例えば塩化第二鉄により数日間処理する、Kovacic法により製造された。その構造はポリ(フルオレン-2,7'-ジイル)と表されている。最近の文献において、FuKudaは、用いた方法が重合の間かなりの架橋及び誤った架橋(mislinking)反応を起こしたことを開示している。FukudaらのJournal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol.31, pp.2465-2471(1993)を参照されたい。BrownらのJournal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol.24, pp.255-267(1989)には、多くの化学物質の存在はKovacic法の反応条件を阻害し、特に多

くの多核構造が得られることが開示されている。さらに、酸化重合は位置特異的(regiospecific)ではなく、他の位置、例えば3,5'-及び3,6'-位におけるフルオレンのカップリングがしばしば起こる。さらに、2以上の他のフルオレン分子がフルオレン分子に結合する結果として分枝が起こり、製造工程の間に架橋するであろう三官能性物質を形成する可能性がある。そのような副生成物の存在は、重合度の低い低分子量オリゴマー及びポリマーを与える。さらに、そのような物質は高い多分散性及び低いガラス転移温度を示す。そのような問題は、フィルム

形成性を悪化させ、許容されない機械特性及び低い耐熱性のようなフィルムの特性を悪化させる。さらに、酸化カップリング工程はとても遅い。

一態様において、本発明は、9位に置換基を有する新規2,7-ジハロフルオレンに関する。一実施態様において、フルオレンは9位において、 C_{1-20} ヒドロカルビル部分又はS、N、O、もしくはSiのヘテロ原子を1以上含む C_{1-20} ヒドロカルビル部分より選ばれる2つの部分で置換されている。他の実施態様において、フルオレンは9位において、 C_{4-20} 環構造体、S、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含む C_{4-20} 環構造体、ヒドロカルビリデン部分、又はさらに置換されているヒドロカルビリデン部分により置換されている。9位がヒドロカルビリデン部分により置換されている実施態様において、9位における炭素に結合しているヒドロカルビリデン部分の炭素はそのような炭素に二重結合している。

第二の態様において、本発明は、上記化合物の2,7-フルオレニルオリゴマー及びポリマー、並びにその架橋した誘導体に関する。

他の実施態様において、本発明は、末端2-及び7'-位において水素又はハロゲン末端基とする9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーに関し、このオリゴマー及びポリマーは10,000以上の重量平

均分子量及び3.0以下の多分散度を有する。

本発明のポリマー及びオリゴマーは、誤って形成された多核構造体又は2-及び7'-位以外の位置における結合を多く含まない。フルオレン多核環は、2,7-アリール-9-置換フルオレンもしくは9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーの特性、又は使用しようとする用途のためのそのような材料のその後の加工に悪影響を与えない置換基により、3、4、5又は6位においてさらに置換されてもよい。

本発明の他の実施態様は、2,7-アリール-9-置換フルオレン並びに9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーの製造方法を含む。この方法は、2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーが製造される条件において、極性溶媒中、触媒量の二価ニッケル塩、少なくとも理論量の亜鉛粉末及びトリヒドロカルビルホスフィンの存在下において、1以上の2,7-ジハ

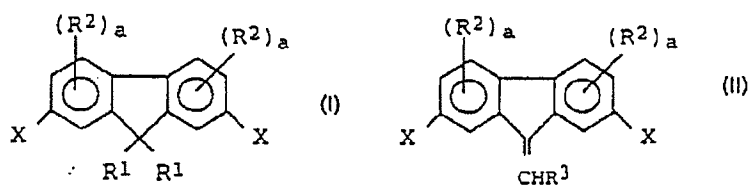
ロ-9-置換フルオレンをハロ芳香族化合物と接触させることを含み、この芳香族基は架橋もしくは鎖延長することができる反応性基又はトリアルキルシロキシ部分でさらに置換されている。末端2-及び7'-位において水素もしくはハロゲンで停止されている9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは、ハロ芳香族化合物の不存在下において上記の方法により製造される。

他の実施態様において、本発明は、2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーを含むフィルムもしくはコーティングを含む。そのようなフィルムは、この2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーを含む組成物を基材に塗布し、この塗布された組成物をフィルムが形成される条件に付すことにより製造される。

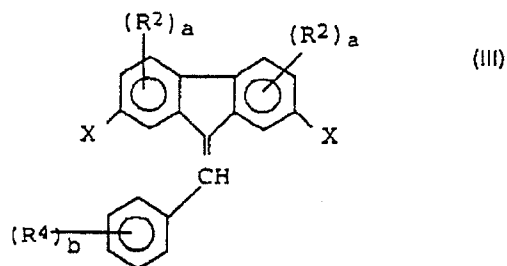
さらに、この2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは、上記のコーティングもしくはフィルムを製造するために用いられる組成物を製造するため、B段階にされ、一部架橋され、もしくは鎖延長されてもよい。

この2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは蛍光、高いガラス転移温度又は液晶特性を示し、耐熱性及び耐溶剤性の高いフィルムの製造を促進する。この9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは低い多分散を示す。所望により、分子量の高い2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーをベースとするポリマーを製造することができる。高分子発光ダイオードに、好ましくは発光層として用いてよいフィルムもしくはコーティングを製造するためにこの2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーを用いてよい。さらに、そのようなフィルムもしくはコーティングは、電子デバイスにおける保護層として又は様々な蛍光コーティングとして用いてよい。

2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは、好ましい実施態様において、下式Iで示され、2,7-ジハロ-9-ヒドロカルビルデニルフルオレンは、好ましい実施態様において、下式IIで示される。

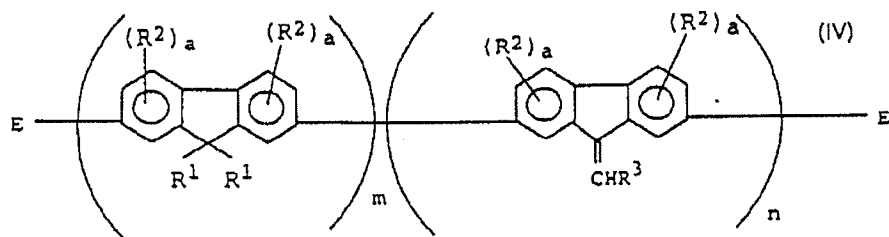


好ましい実施態様において、2,7-ジハロ-9-ヒドロカルビリデニルフルオレンは、下式IIIで表される2,7-ジハロ-9-ベンジリデニルフルオレンである。



本発明の化合物は通常固体の結晶質物質である。通常、この化合物は0℃～300℃の融点を有する。ここでヒドロカルビリデンとは、フルオレン環の9位に二重結合により結合したヒドロカルビル部分を意味する。

好ましい実施態様において、2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは、下式IVで表される。



上式中、実質的にすべてのモノマーユニットは2-及び7-炭素原子により末端部分もしくは他のモノマーユニットに結合している。

式IVにおいて、Eはハロゲン、水素、又は所望により連鎖もしくは架橋することのできる反応性基で置換したアリール基、又はトリアルキルシロキシ基である。この連鎖もしくは架橋することのできる反応性基とは、他の同じ基もしくは他の基と反応して架橋を形成しオリゴマーもしくはポリマーを形成することができる基を意味す

る。好ましくは、この反応性基はヒドロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル部分又は芳香族環の1つに縮合したシクロブテン部分である。Eは好ましくはハロゲン、アリール、又は連鎖延長もしくは架橋することができる反応性基で置換したアリール、又はトリアルキルシロキシ部分である。Eはさらに好ましくは、アリール、連鎖延長もしくは架橋することができる反応性基で置換したアリール、又はトリアルキルシロキシである。Eは最も好ましくは、フェノール、シアナト置換フェニル又はベンジルシクロブテン部分である。

R^1 は各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1個以上含む C_{1-20} ヒドロカルビルであり、又は2つの R^1 はフルオレンの9炭素と共に C_{3-20} 構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1個以上含む C_{2-30} 環構造を形成してもよい。好ましくは、 R^1 は C_{1-12} アルキル、 C_{6-10} アリールもしくはアルキル置換アリール、 C_{4-16} ヒドロカルビルカルボニルオキシカルボキシレート又は(C_{9-16} アリール)トリアルキルシロキシ部分である。2つの R^1 がフルオレン環の9位の炭素原子と共に環構造を形成する場合、形成された環構造は好ましくは C_{5-20} 直鎖もしくは分枝鎖環構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1個以上含む C_{1-20} 直鎖もしくは分枝鎖環構造であり、さらにより好ましくは C_{5-10} 脂肪族環又はSもしくはNを1個以上含む C_{4-10} 脂肪族環であり、最も好ましくは C_{5-10} シクロアルキル又は酸素を含む C_{4-10} シクロアルキルである。

R^2 は各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシ、 C_{1-20} チオエーテル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシカルボニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ又はシアノである

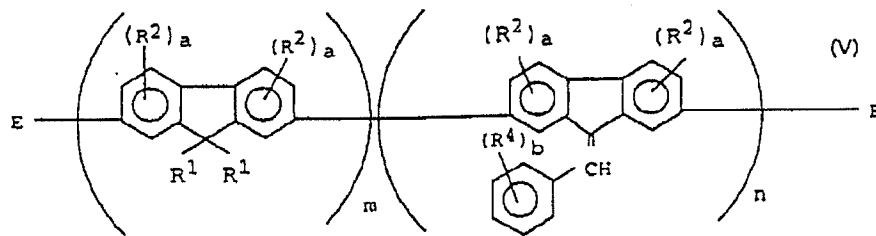
。 R^2 は好ましくは C_{1-12} アルキル、 C_{6-10} アリールもしくはアルキル置換アリール、 C_{1-10} アリールオキシもしくはアルキル置換アリールオキシ、 C_{1-12} アルコキシカルボニル、 C_{6-10} アリールオキシカルボニルもしくはアルキル置換アリールオキシカルボニル、 C_{1-12} アルコキシ、 C_{1-12} アルキルカルボニルオキシ、

C₆₋₁₀アリールカルボニルオキシもしくはアルキル置換アリールカルボニルオキシ、シアノ、チオシアノ、C₆₋₁₂チオアリール、又はC₁₋₂₀アルキルチオ、又はヒドロキシである。さらに好ましくは、R²はC₁₋₄アルコキシ、フェノキシ、C₁₋₄アルキル、フェニル、又はシアノである。

R³は各々独立に、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、又はジ(C₁₋₂₀アリル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルで置換したC₁₋₂₀ヒドロカルビル、又はトリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシである。R³は好ましくはC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、環式脂肪族環を1個以上含むC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、C₆₋₂₀アリール、又はC₇₋₂₀アルキル置換したアリール部分(所望によりジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ部分で置換していてもよい)である。R³はより好ましくはC₃₋₁₀脂肪族、環式脂肪族部分を1個以上含むC₃₋₁₀脂肪族、フェニル、ジ(C₁₋₁₂アルキル)アミノ、C₁₋₁₀アルコキシ、C₆₋₁₀アリールオキシもしくはアルキル置換アリールオキシで置換したフェニル、C₁₋₁₀アルキルもしくはC₆₋₁₀アリールもしくはアルキル置換したアリール、又はトリ(C₁₋₄アルキル)シロキシである。さらにより好ましくは、R³はフェニル、又はジ(C₁₋₆アルキル)アミノ、C₁₋₁₀アルコキシもしくはC₁₋₁₀アルキルで置換したフェニルである。

他の実施態様において、R³は好ましくはC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、環式脂肪族環を含むC₃₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、C₆₋₂₀アリール、又はジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルでさらに置換していてもよいC₇₋₂₀アルキル置換アリールである。mは各々独立に1~100の数である。nは各々独立に0~100の数である。n+mは少なくとも10である。Xは塩素もしくは臭素であるが、好ましくは臭素である。

好ましい実施態様において、2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは下式Vで表される。



上式中、 R^1 、 R^2 、 a 、 m 及び n は上記規定と同じである。 R^4 は各々独立にジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシ又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルである。 b は各々独立に0~3の数であり、好ましくは2以下であり、最も好ましくは1以下である。

R^4 は好ましくはジ(C₁₋₁₂アルキル)アミノ、C₁₋₁₀アルコキシ、C₆₋₁₀アリールオキシもしくはアルキル置換アリールオキシ、トリ(C₁₋₄アルキル)シロキシ、C₁₋₁₀アルキル、又はC₆₋₁₀アリールもしくはアルキル置換アリールである。さらにより好ましくは、 R^4 はジ(C₁₋₆アルキル)アミノ、C₁₋₁₀アルコキシ又はC

₁₋₁₀アルキルである。他の好ましい実施態様において、好ましくはC₁₋₁₀アルキル、C₆₋₁₀アリール又はC₇₋₁₀アルキルアリールであり、より好ましくはC₁₋₁₀アルキルである。好ましくは、 b は0~2であり、最も好ましくは b は1である。

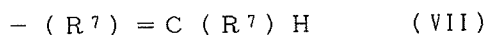
好ましい実施態様において、末端2-及び7-又は7'-位(末端部位)におけるアリール部分はアクリレート及びメタクリレート反応性基、好ましくは下式VIの基を有する。



好ましくは、 R^5 は水素又はC₁₋₄アルキルであり、より好ましくは水素又はメチルである。 R^6 は好ましくは水素、C₁₋₂₀ヒドロカルビル又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシである。より好ましくは、 R^6 は水素、又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルである。さらにより好ましくは、 R^6 は水素、C₁₋₂₀アルキル又はC₆₋₁₀アリールもしくはアルキル置換アリールである。さらにより好ましくは、 R^6 は水素、

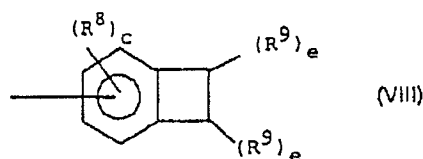
C₁₋₄アルキル又はフェニルである。最も好ましくは、R⁶は水素である。

他の好ましい実施態様において、末端部位におけるエテニル及びアリアル部分は下式VIIで表される。



上式中、R⁷は各々独立に、水素、C₁₋₂₀ヒドロカルビル又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシである。好ましくは、R⁷は水素、C₁₋₁₀アルキル、C₆₋₁₀アリアルもしくはアルキル置換アリアル、又はC₁₋₂₀アルコキシである。好ましくは、R⁷は水素、C₁₋₄アルキル、フェニル又はC₁₋₄アルコキシである。

一実施態様において、Eは好ましくは下式で表されるベンゾシクロブテン部分である。

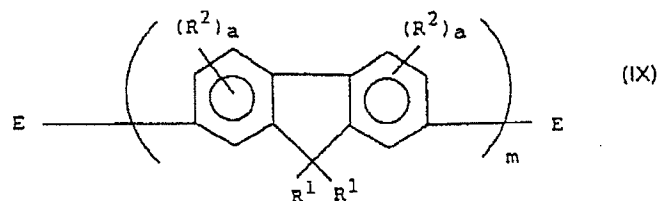


上式中、R⁸は好ましくはC₁₋₂₀アルキル、C₁₋₂₀アルコキシ、C₁₋₂₀アルキルチオ、C₆₋₂₀アリアル、C₆₋₂₀アリアルオキシ、C₆₋₂₀アリアルチオ、C₇₋₂₀アララルコキシ、C₇₋₂₀アルカリアルオキシ、C₇₋₂₀アルカリアルチオ、C₇₋₂₀アララルキル、C₇₋₂₀アララルコキシ、又はC₇₋₂₀アララルキルチオである。R⁹は好ましくはシアノ、カルボキシレート、C₁₋₂₀ヒドロカルビルカルボニルオキシ、ニトロ、ハロ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルスルホニル、C₁₋₂₀ヒドロカルビルスルフィニル、C₁₋₂₀アルキル、アミド又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシである。R⁹より好ましくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ又はシアノである。cは0～3の整数である。好ましくはcは0～1であり、最も好ましくは0である。好ましくはeは0又は1である。

ここで2,7-アリアル-9-置換フルオレンは、m又はnの一方が1であり、他方が0である化合物を意味する。

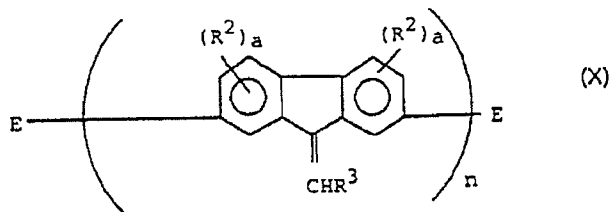
1つの好ましい実施態様において、本発明は下式IXで表される2,7-アリアル-9,9-ジヒドロカルビル-もしくはシクロヒドロカルビジイルフルオレン及び9,9-

ジヒドロカルビル- もしくはシクロヒドロカルビジイルフルオレンオリゴマー及びポリマーを含む。



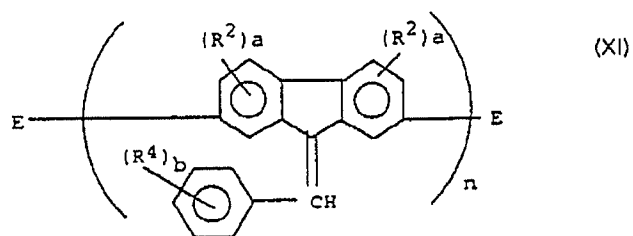
上式中、E、R¹、R²、a及びmは上記規定と同じである。

他の実施態様において、本発明は好ましくは下式Xで表される2,7-アリール-9-ヒドロカルビリデニルフルオレン及び9-ヒドロカルビリデニルフルオレンオリゴマー及びポリマーを含む。



上式中、E、R²、R³、a及びnは上記規定と同じであり、nは少なくとも1である。

1つの好ましい実施態様において、2,7-アリール-9-ヒドロカルビリデニルフルオレン及び9-ヒドロカルビリデニルフルオレンオリゴマー及びポリマーは下式XIで表される2,7-アリール-9-ベンジリデニルフルオレン及び9-ベンジリデニルフルオレンオリゴマー及びポリマーである。



上式中、E、R²、R³、a、b及びnは上記規定と同じであり、nは少なくとも1である。

ここで2,7-アリール-9-置換フルオレンとは、mもしくはnが1である式IX、

XもしくはXIで表される化合物を意味する。また、9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーとは、mもしくはnが1より大きい式IX、XもしくはXIで表される化合物及びm及びnが共に1以上である式IX及びVで表される化合物を意味する。

本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは、希釈溶液中もしくは固体状態において強力な光ルミネセンスを示す。そのような材料を300～700ナノメートルの波長の光にあてた場合、この材料は400～800ナノメートルの領域の波長の光を放出する。より好ましくは、そのような材料は350～400ナノメートルの波長の光を吸収し、400～650ナノメートルの領域の波長の光を放出する。本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは通常の有機溶媒に容易に溶解する。これは従来の方法により薄フィルムもしくはコーティングに加工することができる。このフィルムは硬化すると、通常の有機溶媒に対する耐性及び高い耐熱性を示す。一般的に、このフルオレンオリゴマー及びポリマーは液晶性である。本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは架橋して、100℃以上、より好ましくは150℃以上において耐溶剤性の耐熱性フィルムを形成することができる。好ましくは、そのような架橋は350℃以下、より好ましくは300℃以下、最も好ましくは250℃以下において起こる。本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは100℃以上、より好ましくは150℃以上において安定である。この安定とは、このモノマー又はオリゴマーが示した温度以下において架橋しないもしくは重合反応を受けないことを意味する。

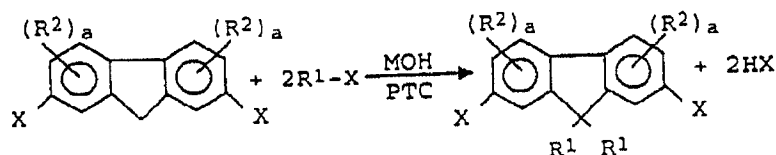
本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは好ましくは1000ドルトン以上、より好ましくは5000ドルトン以上、さらにより好ましくは10,000ドルトン以上、なお好ましくは15,000ドルトン以上、最も好ましくは20,000ドルトン以上、そして好ましくは1,000,000ドルトン以下、より好ましくは500,000ドルトン以下、最も好ましくは100,000ドルトン以下の重量平均分子量を有する。分子量はポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフ

ィーにより測定する。

好ましくは、9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは5以下、より好ましくは4以下、さらにより好ましくは3以下、なお好ましくは2.5以下、最も好ましくは2.0以下の多分散(Mw/Mn)を示す。

本明細書において「ヒドロカルビル」とは、特に示さない限り水素及び炭素のみを含む有機部分を意味し、芳香族、脂肪族、環式脂肪族、並びに脂肪族、環式脂肪族及び芳香族部分を2以上含む部分を含む。

2,7-ジハロ-9,9-ジヒドロカルビルフルオレンは、2,7-ジハロフルオレンを少なくとも2モルのヒドロカルビルハリドと、相間移動触媒及び水酸化アルカリ金属の存在下において反応させることにより製造することができる。この方法の1つの態様は反応式1で示される。



反 応 式 1

上式中、 R^1 、 R^2 、X及びaは上記の規定と同じであり、Mはアルカリ金属であり、PTCは相間移動触媒である。

好ましいヒドロカルビルハリドは C_{3-12} アルキルハリド及び C_{6-10} アリールもしくはアルカリールハリドである。より好ましくは C_{3-12} アルキルハリドである。

ヒドロカルビルハリドは2,7-ジハロフルオレンと、2,7-ジハロ-9,9-ジヒドロカルビルフルオレンが高収率で形成されるモル比で接触される。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルハリドのモル比は2:1もしくはそれ以上であり、より好まし

くは2.2:1以上であり、さらにより好ましくは3:1以上である。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルハリドのモル比は6:1以下であり、より好ましくは5:1以下であり、最も好ましくは4:1以下である。

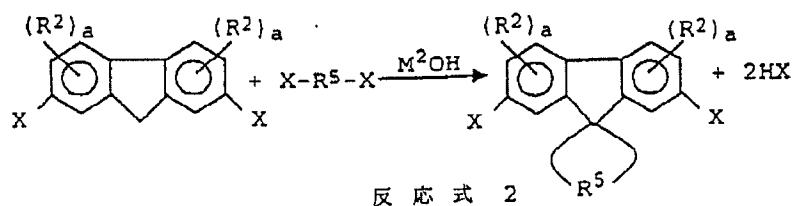
この方法は、ヒドロカルビルハリドもしくはヒドロカルビルジハリドと2,7-ジハロフルオレンとの反応を十分に促進する量の水酸化アルカリ金属の存在下において行われる。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対して2当量以上、より好ましくは3当量以上の水酸化アルカリ金属が用いられる。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンの当量に対して20当量以下、より好ましくは8当量以下、最も好ましくは4当量以下の水酸化アルカリ金属が用いられる。好ましい有効な水酸化アルカリ金属は、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムであり、水酸化ナトリウムが最も好ましい。

この方法は相間移動触媒を用いる界面プロセスである。当該分野において周知のあらゆる相間移動触媒を用いることができる。ヒドロカルビルハリドもしくはヒドロカルビルジハリドと2,7-ジハロフルオレンとの反応を十分に促進する量の相間移動触媒が用いられる。好ましい相間移動触媒は、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、ポリエチレングリコール及びクラウンエーテルを含む。より好ましい相間移動触媒は4級アンモニウム塩である。相間移動触媒として有効な好ましい4級アンモニウム塩の例は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド及びテトラブチルアンモニウムブロミドを含む。相間移動触媒は好ましくは、2,7-ジハロフルオレン1モルに対して0.0001モル以上、より好ましくは0.001モル以上、さらにより好ましくは0.01モル以上の量で用いられる。好ましくは、2,7-ジハロフルオレン1モルに対して0.2モル以下、より好ましくは0.15モル以下、さらによ

り好ましくは0.02モル以下の触媒が用いられる。

2,7-ジハロ-9,9-シクロヒドロカルビジイルフルオレンは、1モルの2,7-ジハロフルオレンを1モルのヒドロカルビルジハリドと、触媒量のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下において接触させることにより製造することができる。

この方法は反応式2で示される。



上式中、 R^2 、 X 及び a は上記規定と同じであり、 M^2 はテトラアルキルアンモニウム部分である。 R^5 は C_{4-20} 直鎖もしくは分枝鎖脂肪族二価部分又は S 、 N もしくは O を含むヘテロ原子を1以上含む C_{3-20} 直鎖もしくは分枝鎖脂肪族二価部分である。

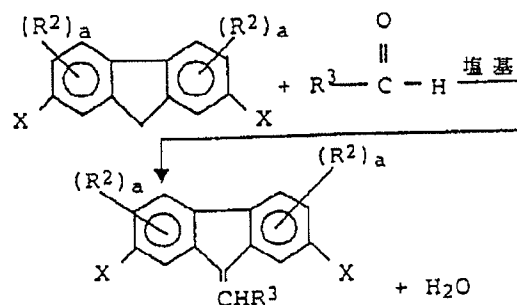
好ましいヒドロカルビルジハリドは、 C_{4-20} 直鎖もしくは分枝鎖脂肪族ジハリド又は S 、 N もしくは O を含むヘテロ原子を1以上含む C_{3-20} 直鎖もしくは分枝鎖脂肪族ジハリドである。より好ましいヒドロカルビルジハリドは C_{4-20} 脂肪族ジハリド又は S もしくは O を1以上含む C_{3-10} 脂肪族ジハリドである。さらにより好ましいヒドロカルビルジハリドは C_{3-10} アルキルジハリド及び C_{3-10} アルキルエーテルジハリド（酸素を含む C_{3-10} アルキルジハリド）である。 R^5 はより好ましくは C_{4-10} 脂肪族二価部分又は S もしくは O を1以上含む C_{3-10} 脂肪族二価部分である。 R^5 はさらにより好ましくは二価 C_{4-10} アルキル及び C_{3-10} アルキルエーテル（酸素を含む C_{3-10} アルキルジイル）である。好ましくは、ヒドロカルビルハリドがこの方法において用いられる。

本発明の9-置換2,7-ジハロインデニルフルオレンは、触媒としての塩基の存在下においてヒドロカルビルアルデヒドもしくは置換ヒドロカルビルアルデヒドの反応により製造することができる。好ましくは、このアルデヒドは下式で表される。



上式中、 R^3 は上記規定と同じである。より好ましい実施態様において、ヒドロカルビル部分はフェニル、置換フェニル、 C_{3-10} 脂肪族部分、又は C_{5-10} 環式脂肪族部分であり、アルデヒドはベンズアルデヒド、置換ベンズアルデヒド、 C_{3-10} 脂肪族アルデヒド又は C_{5-10} 環式脂肪族アルデヒドである。この反応は反応式

3で示される。



反応式 3

上式中、 X 、 R^2 、 R^3 及び a は上記規定と同じである。

2,7-ジハロフルオレンは十分な量のヒドロカルビルアルデヒドと反応され、ヒドロカルビリデン置換2,7-ジハロフルオレンを高収率で形成する。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルアルデヒドのモル比は1.0以上、より好ましくは1.5以上。

さらにより好ましくは2以上である。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルアルデヒドのモル比は6以下、より好ましくは3以下、最も好ましくは2以下である。

2,7-ジハロ-9,9-ビス C_{4-16} ヒドロカルビルカルボニルオキシ置換2,7-ジハロフルオレンは、米国特許第3,641,115号に記載されているように、アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートへの2,7-ジハロフルオレンの塩基触媒化付加により製造することができる。

2,7-ジハロ C_{9-16} アリール(トリアルキルシロキシ)置換フルオレンは以下の方法により製造することができる。メタンスルホン酸と3-メルカプトプロピオン酸の混合物中で2,7-ジハロフルオレンをフェノールと反応させて2,7-ジハロ-9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを与え、次いでこれを塩基の存在下においてトリアルキルシリルクロリドにより処理して2,7-ジハロ-9,9-ビス-(4-トリアルキルシロキシフェニル)フルオレンを与える。2,7-ジハロフルオレンは t -ブチルアルコール中において、塩基、例えばカリウム t -ブトキシドの存在下

において酸素により2,7-ジハロフルオレンを酸化することによって製造することができる。この方法の条件は、Young, " Novel Carbon Catalysts: Oxidation in Basis Solution," J.Organic Chemistry, Vol.58, p.3754(1958)に記載されている。また、2,7-ジハロフルオレンは、HodgkinsonらのJ.Chem.Soc., Vol.43, pp.163-172 (1983)に記載の方法によって酢酸中で酸化クロム (CrO_3) と接触させることにより2,7-ジハロフルオレンに酸化することができる。2,7-ジハロフルオレンは30~100重量パーセントのメタンスルホン酸及び2~10重量パーセントのメルカプトプロピオン酸の存在下において3~10当量のフェノールと接触される。この反応は好ましくは20℃~50℃の温度において行われる。4-ヒ

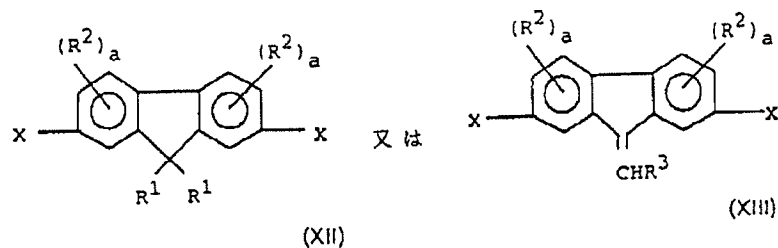
ドロキシフェニルジハロフルオレンはトリアルキルクロリドとの反応の前に従来の方法により回収される。

2,7-ジハロ-9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンは2.2~3.0当量のトリアルキルシリルクロリドと、3.0~6.0当量の塩基の存在下において接触される。この反応は好ましくは20℃~40℃の温度において行われる。この反応はジメチルホルムアミドとジメチルアセトアミドの溶媒中で行われる。イミダゾールが好ましい塩基である。2,7-ジハロ-9,9-ビス(4-トリアルキルシロキシ)フルオレンは従来の方法により回収することができる。

2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは適当な合成法により、3-、4-、5-及び／又は6-位においてさらに置換してもよい。好ましくは、3-、4-、5-及び／又は6-位は9-位における置換の前に置換される。多くの場合、9-位における置換を行った後に3-、4-、5-及び／又は6-位において置換を行うと、9-位において望ましくない置換がおこるであろう。

本発明の2,7-アリール-9-置換フルオレンは、ニッケル(0価)触媒又はアリールハリドの脱ハロゲンカップリングに適した触媒の存在下において1以上の2,7-ジハロ-9-置換フルオレンをハロ芳香族化合物と接触させることにより製造される。末端2-及び7'-位において水素又はハロゲンを有する9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは、アリールハリドをカップリングするに適した方法において2,7-ジハロ-9-置換フルオレンを互いにカップリングすることにより製造さ

れる。ニッケル(0価)触媒は、リガンドとして作用することのできる材料及び所望によりこの反応を促進することのできる材料の存在下において二価ニッケル塩を還元剤と接触させることにより現場で製造することができる。好ましくは、この2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは下式XII又はXIIIで表される。

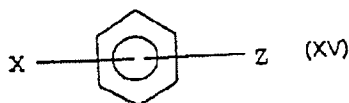
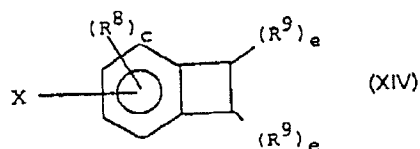


上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び a は上記の規定と同じであり、 X はハロゲン部分である。式XII及びXIIIにおいて、 X は好ましくは臭素又は塩素である。

2,7-ジハロ-9-置換フルオレン及び2,7-ジハロ-9-ヒドロカルビリデニルフルオレンは、以下に記載の方法により市販入手可能な2,7-ジハロフルオレンより製造される。

2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーの製造に用いられるハロ芳香族化合物は、環上においてハロゲンで置換した芳香族化合物を含み、架橋もしくは連鎖延長することのできる部分でさらに置換されている。好ましくは、そのような化合物は式 $X-F$ で表され、この X は前記規定と同じであり、 F はアリール部分又は架橋もしくは連鎖延長することのできる部分又はトリアルキルシロキシ部分で置換したアリール部分である。

好ましくは、このハロ芳香族化合物は下式XIV又はXVで表される。

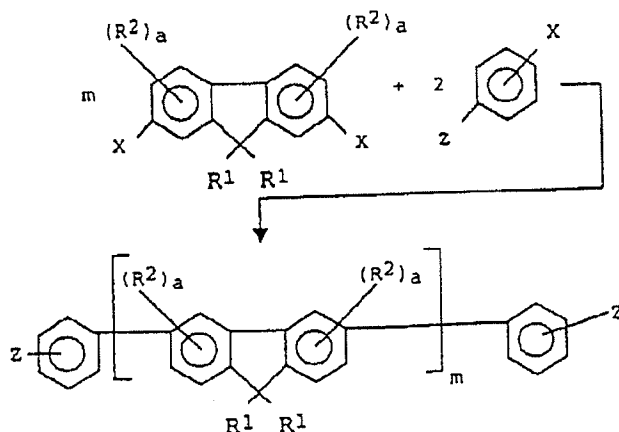


上式中、Zはトリアルキルシロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミドもしくはトリフルオロビニルエーテル部分、ナジミド、又はヒドロキシである。好ましくは、Zはトリアルキルシロキシ部分、エテニル、エチニル、マレイミド又はトリフルオロビニルエーテル部分である。より好ましくは、Zはトリアルキルシロキシ部分である。

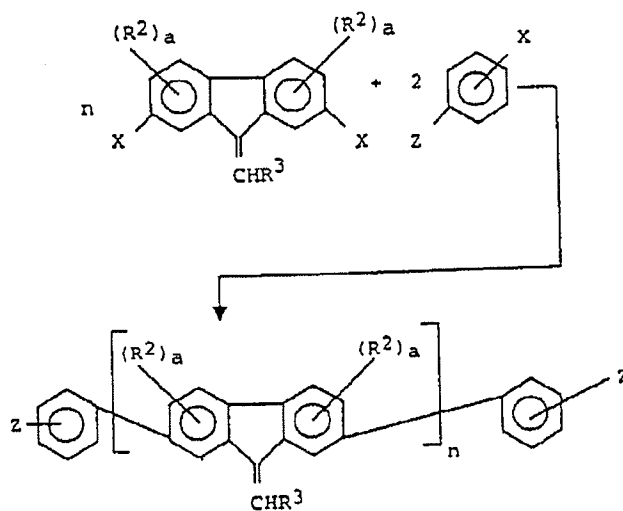
1つの好ましい実施態様において、ハロ芳香族化合物は式XIVで表されるハロゲン置換ベンゾシクロブテン部分である。

本発明の2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは、フィルム形成に用いることのできるオリゴマーの製造において有効である。そのようなフィルムは高分子発光ダイオードに用いることができる。好ましくは、そのようなフィルムは発光層として用いられる。2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのオリゴマーは、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンをハロ芳香族、例えばハロベンゼンと反応させ、さらに反応性末端基、例えばエテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル又はシクロブテン環で置換することにより製造される。この反応は、反応体の比によりオリゴマー度を調節することができるニッケル-亜鉛カップリング反応を用いて行われる。

2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーの製造は以下の反応式4及び5で示される。



反応式 4



反応式 5

2,7-ジハロ-9-置換フルオレン及びハロ芳香族化合物は、所望のオリゴマー度又は重合度に依存して、広範囲の比で接触させることができる。好ましくは、ハロ芳香族に対する2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのモル比は1:2もしくはそれ以上、好ましくは1:1もしくはそれ以上、より好ましくは2:1もしくはそれ以上である。好ましくは、この比は50:1以下、より好ましくは25:1以下である。

2,7-ジアリール-9-置換フルオレン (n が1である場合) を製造することが望ましい場合、ハロ芳香族化合物に対する2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのモル比は1:2である。オリゴマー又はポリマー ($m+n$ が1より大きい場合) が望ましい場合、ハロ芳香族化合物に対してより高い比の2,7-ジハロ-9-置換フルオレンが用いられる。

好ましい実施態様において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンとハロ芳香族化合物との反応は、Colon らの Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol.28, p.367 (1990)、及び Colon らの Journal of Organic Chemistry, Vol.51, p.2627 (1986) に記載されている方法に従って行われる。

得られる2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは従来の方法によって回収される。好ましい方法は、非溶媒を用いる濾過及び沈澱を含む。また、他の実施態様において、2,7-ジアリール-9-置換

フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは、Ioyda らの *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.63, p.80(1990)に記載の方法によって製造することもできる。この方法は上記の方法と同様である。特に、触媒はニッケルハリドビストリフェニルホスフィン錯体として導入される二価ニッケル塩である。この反応はアセトン、ジメチ

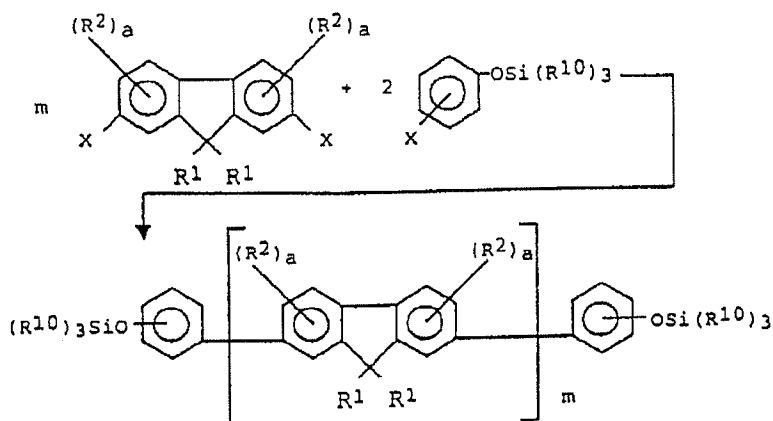
ルホルムアミド、テトラヒドロフラン及びアセトニトリルを含む種々の溶媒中で行うことができる。この反応は10モルパーセントの有機溶解性沃化物、例えば沃化テトラエチルアンモニウムの添加によって促進される。そのような反応は20℃～100℃の温度において1～24時間行われる。

他の実施態様において、オリゴマー及びポリマーは、Yamamotoの *Progress in Polymer Science*, Vol.17, p.1153(1992)に記載の方法によって製造することができる。この方法において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンはニッケル(1,5-シクロオクタジエン)錯体の形態の少なくとも理論量のニッケル触媒及びリガンドとしての少なくとも理論量の1,5-シクロオクタジエンと、溶媒、例えばテトラヒドロフラン中で接触される。この反応は好ましくは70℃以上で2日間以上行われる。他の実施態様において、本発明の化合物は、Miyaura らの *Synthetic Communication*, Vol.11, p.513(1981)及びWallowらの *American Chemical Society Polymer Preprint* Vol.34, (1), p.1009(1993)に記載の方法によって製造することができる。この方法において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは、2,7-ジチオもしくは2,7-ジグリニャール-9-置換フルオレンをトリアルキルボレートと反応させることによって対応する二硼素酸に転化される。次いでこの二硼素酸は、触媒量のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム及び水性塩基の存在下、70℃以上で10～100時間、負活性溶媒、例えばトルエン及びエタノール中で2,7-ジハロフルオレンと反応される。

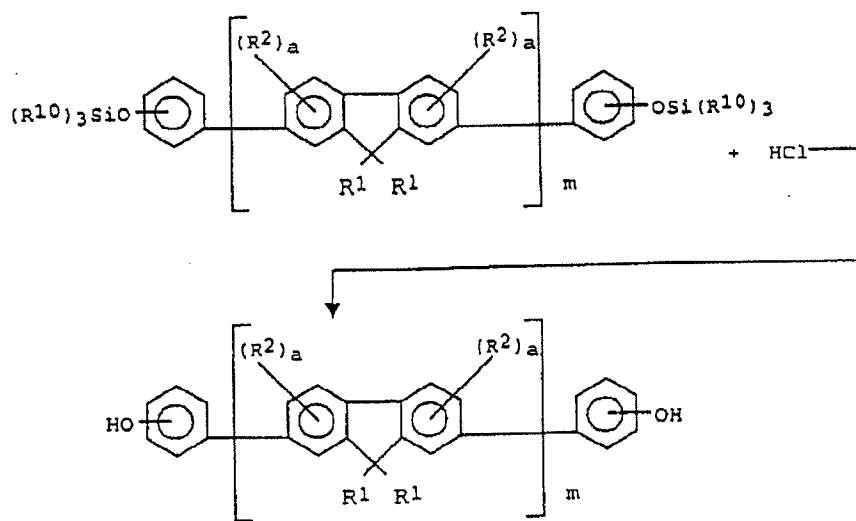
2,7-アリール-9-置換フルオレン又は2,7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーのアリール部分上の反応性部分がトリアルキルシロキシ部分であるような実施態様において、このトリアルキルシロキシ部分は、有機溶媒中で濃厚な酸、例えば塩酸と

接触させることによってヒドロキシ部分に転化させることができる。

他の実施態様において、ハロフェニルトリアルキルシロキシエーテルを2,7-ジハロ-9-置換フルオレンと反応させてフェニルトリアルキルシロキシ部分を含む末端基を有するオリゴマーを製造するために同じ反応方法を用いることができる。この反応法は、 R^{10} が C_{1-20} アルキル部分、好ましくは C_{1-4} アルキル部分である反応式3で示される。トリアルキルシロキシ部分は得られる生成物をテトラヒドロフラン及び濃塩酸中で還流することによってヒドロキシ部分に転化することができる。この反応法を反応式6及び7で示す。

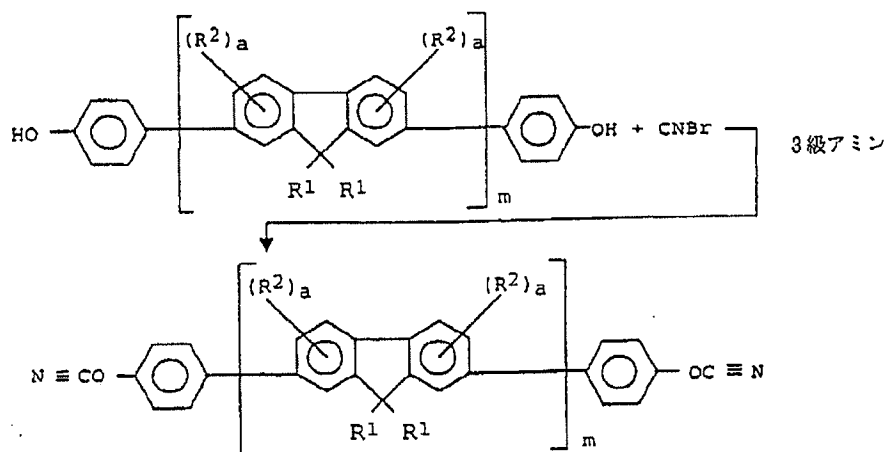


反応式 6



反応式 7

2,7'-アリール置換基のヒドロキシ部分は周知のシアン化反応によりシアネート部分に転化することができる。例えば、米国特許第 4,478,270号、MartinのOrganic Synthesis, Vol.61, p.35 及びHandbook of Preparative Inorganic Chemistry, p.1662(1963), Academic Press, New Yorkを参照されたい。この反応法は反応式 8で示される。



反 応 式 8

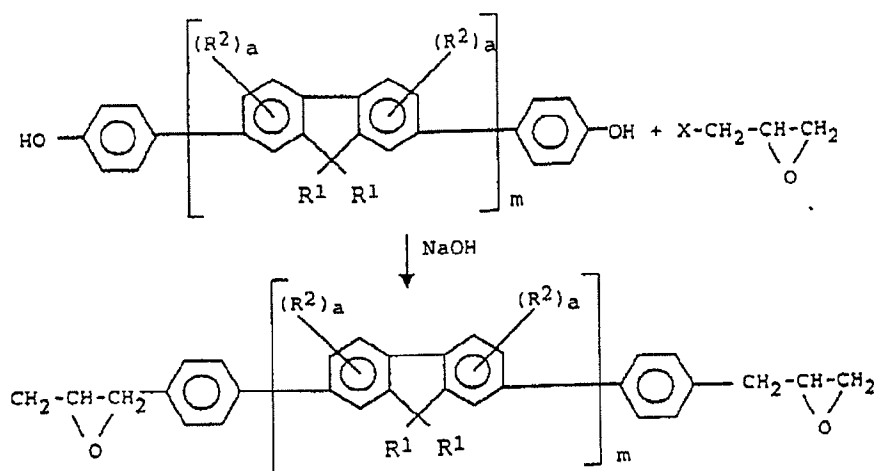
1つの好ましい実施態様において、2,7-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレン又は2,7'-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーは、3級アミンの存在下、0℃以下の温度で、ヒドロキシ部分がシアネート部分で置換されるような条件において、塩素化炭化水素又は2級もしくは3級アルコールに溶解されたシアノゲンハリドと接触される。好ましくは、この接触は希釈塩基、例えばアルカリもしくはアルカリ土類金属水酸化物、アルカリもしくはアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリもしくはアルカリ土類金属炭酸水素塩、又は3級アミンの存在下において行われる。好ましい塩基は3級アミンであり、脂肪族3級アミンが最も好ましい。この方法は好ましくは0℃以下で行われ、-10℃以下の温度が最も

好ましい。この方法は不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。シアン化された2,7-アリール-9-置換フルオレン又は2,7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーは、反応溶液を希釈塩基で洗浄して過剰のシアノゲンクロリド

を除去することにより回収することができる。この反応溶液は、その後、ヒドロクロリド副生成物及び塩基から形成された塩をすべて除去するために水で洗浄される。次いでこの反応溶液は希酸と接触され、存在するすべての塩基を中和する。その後、この反応溶液を再び水と接触させて他の不純物をすべて除去し、乾燥剤を用いてこの溶液を乾燥することによってシアン化された2,7-アリール-9-置換フルオレン及び2,7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを回収する。

反応式6、7及び8に示す反応は、9-ヒドロカルビリデニル-2,7-ジハロフルオレンより出発して行ってもよい。

他の実施態様において、2,7-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレン又は2,7'-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーのヒドロキシ部分は周知の方法によってグリシジルエーテル部分に転化することができる。そのようなグリシジルエーテルは好ましくは2,7-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレン又は2,7'-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマー、末端にクロロヒドリン基を有するアリール部分を形成する条件においてエピハロヒドリンと接触させることにより製造される。このクロロヒドリン基は水酸化ナトリウムと接触させることによって脱ハロゲン化水素され、エポキシもしくはグリシジル環を形成する。そのような方法は、Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville(1967)に記載されている。この方法を反応式9で示す。



反応式 9

2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーはコーティング及びフィルム形成において有効である。このコーティング及びフィルムは、高分子発光ダイオードにおける発光層、電子デバイス用の保護コーティング及び蛍光コーティングとして有効である。このコーティングもしくはフィルムの厚さは用途によって異なる。通常、その厚さは0.01～200 ミクロンである。このコーティングを蛍光コーティングとして用いる実施態様においては、このコーティングもしくはフィルムの厚さは50～200 ミクロンである。このコーティングを電子保護層として用いる実施態様においては、このコーティングの厚さは5～20ミクロンである。このコーティングを高分子発光ダイオードに用いる実施態様においては、形成される層の厚さは0.05～2 ミクロンである。本発明の化合物及びそのオリゴマーもしくはポリマーはピンホールのない又は欠陥のないフィルムを形成する。そのようなフィルムは、スピンのコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング及びローラーコーティング等の周知の方法によって製造することが

る。そのようなコーティングは、組成物を基材に塗布し、この塗布された組成物をフィルムが形成される条件に付すことを含む方法によって製造される。フィルムを形成する条件は塗布法及びアリール部分の反応性末端基によって異なる。好ましい実施態様において、基材に塗布される組成物は有機溶媒に溶解された2,7-

ジアリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを含む。好ましい溶媒は脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン及びエーテルである。この溶媒は極性が比較的低いことが好ましい。好ましくは、この溶液は0.1～10重量パーセントの2,7-ジアリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを含む。薄コーティングのためには、この組成物は0.5～5.0重量パーセントの2,7-ジアリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを含むことが好ましい。この組成物は、次いで所望の方法により適当な基材に塗布され、溶媒が蒸発される。残留溶媒は真空及び／又は加熱によって除去してもよい。溶媒が低沸点である場合、低い溶液濃度、例えば0.1～2パーセントが望ましい。溶媒が高沸点である場合、高濃度、例えば3～10パーセントが望ましい。溶媒を除去した後、必要によりこのコーティングを必要な条件に付してフィルムを硬化させ、耐溶剤性及び耐熱性の高いフィルムを形成する。このフィルムは好ましくは厚さが実質的に均一であり、ピンホールを実質的に含まない。好ましくは、このフィルムは100℃以上、より好ましくは150℃以上、最も好ましくは200℃以上の温度に付されると硬化する。好ましくは、このフィルムは300℃以下の温度で硬化される。

フィルムの製造において、組成物はさらにフィルムの硬化を開始するもしくは促進するに適した触媒を含んでいてもよい。そのような触媒は当該分野において周知であり、例えばエチレン系不飽和を

有する材料に対しては、遊離基触媒を用いることができる。末端基としてグリシジルエーテルを有する部分に対しては、尿素又はイミダゾールを用いることができる。グリシジルエーテルアリール末端部分を有するフルオレンからフィルムを製造する場合、そのような材料は架橋を促進する周知の硬化剤と反応させてもよい。好ましい硬化剤は、無水テトラヒドロフタル酸、無水ナド酸及び無水マレイン酸である。

他の実施態様において、2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーは一部硬化させてもよい。これはB段階として知られている。そのような実施態様において、フルオレン及びそのオリゴマー又はポ

リマーは、反応性材料の一部が硬化しかつ反応性材料の一部が硬化しないような条件に付される。これは通常そのような樹脂の取扱性を向上させ、フィルムの製造を促進するために用いられる。そのようなB段階材料は、その後前記のような手段によってコーティングを製造するために用いることができる。好ましくは、反応性部分の50パーセント以下が反応される。

以下の実施例は単なる説明であって、本発明の範囲を制限するものではない。特に示さない限り、部及びパーセントはすべて重量基準である。

実施例 1 - 2,7-ジクロロ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン

窒素雰囲気において2,7-ジクロロフルオレン(43g、0.183 モル)及び120mL のジメチルスルホキシド(DMSO)の攪拌した混合物に、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(2.3g、0.01モル)及び60mLの水酸化ナトリウムの50重量パーセント水溶液を加えた。2-エチルヘキシルブロミド(85g、0.44モル)を加え、この混合物を2時間

攪拌した。この反応は発熱であり、2-エチルヘキシルブロミドを添加後、5分で温度が80℃に達し、次いで2時間のうちに30℃に低下した。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によりサンプルを分析すると、2,7-ジクロロフルオレンが完全に消失し、新たな生成物の形成が示された。水(200mL)及びジエチルエーテル(250mL)を反応混合物に加え、15分間攪拌し、層が分離した。有機層を飽和NaCl水溶液及び水で洗浄し、乾燥させ(MgSO₄)、蒸発させてエーテルを除去した。残留物を分画真空蒸留することにより、透明な液体として2,7-ジクロロ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(沸点200℃/1 mmHg)を得た(79g、収率94パーセント)。HPLC分析により、この生成物は純度99パーセントであることが示され、プロトン磁気スペクトル(PMR)分析により、表題の構造と一致した。

実施例 2 - 9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブロモフルオレン

2,7-ジブロモフルオレン(32.4g、0.1モル)、n-ブチルブロミド(75g、0.55モル)、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド(1.5g)及び50パーセントNaOH水溶液を80℃において1時間激しく攪拌した。この反応混合物を室温まで冷却し、エーテルで抽出した。このエーテル抽出液を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾

燥させた。溶媒を除去すると、黄色の固体が得られ、これを400mLのエタノールから再結晶化させると、無色の結晶として9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブロモフルオレンが得られた(42g、収率96パーセント、融点120.5℃～121.5℃)。HPLC分析により、この生成物は純度99.5パーセントであり、プロトン及びカーボン-13 NMRにより、表題の構造と一致した。

実施例 3 - 2,7-ジブロモ-9,9-((2-メトキシカルボニル)エチル)フルオレン

冷却器、磁気攪拌棒、ストッパー及びゴム製隔壁を備えた500mL

の三口丸底フラスコに2,7-ジブロモフルオレン(70.0g、0.216モル)及びメチルアクリレート(166.0g、1.9モル)を加えた。この攪拌混合物にベンジルトリメチルアンモニウムメトキシド(3.3mL、40重量パーセント溶液)をシリンジにより滴加した。数滴添加後に発熱が観察され、温度は60℃まで上昇した。添加終了後、反応体をさらに15分間攪拌した。

減圧下において過剰のメチルアクリレートを蒸留した。室温に冷却後に粗生成物が固化し、これをヘキセンで洗浄し、濾過した。この粗固体をメタノールから再結晶させ、白色の結晶を得た(79.0g、収率90パーセント)。

実施例 4 - 2,7-ジブロモ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン

実施例 1 の方法により2,7-ジブロモフルオレン及び2-エチルヘキシルブロミドより製造した2,7-ジブロモ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレンを、粗生成物をシリカゲルのカラムに通してヘキサンで流出させた後、収率93パーセントで淡黄色のシロップとして得た。カーボン及びプロトン磁気スペクトルは表題の構造と一致することが見出された。

実施例 5 - 2,7-ジクロロ-9,9-ジ(3-メチル-1-ブチル)フルオレン

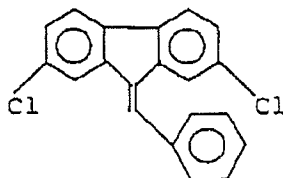
実施例 1 の方法に従って、2,7-ジクロロフルオレン及び1-ブロモ-3-メチルブテンより収率90パーセントで無色の結晶(ペンタンから再結晶した)として2,7-ジクロロ-9,9-ジ(3-メチル-1-ブチル)フルオレンを製造した(融点116℃～117.5℃)。スペクトルデータは表題の構造と一致し、HPLC分析により純度が99パーセント以上であることが示された。

実施例 6 - 2,7-ジクロロ-9,9-ジ(1-ヘキシル)フルオレン

実施例 1 の方法に従って、2,7-ジクロロフルオレン及び1-ブromo

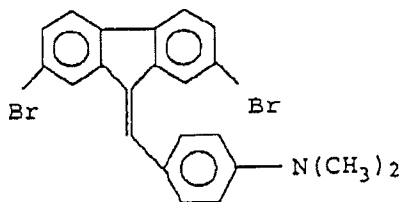
ヘキセンより収率91パーセントで無色の結晶（ヘキセンから再結晶した）として2,7-ジクロロ-9,9-ジ（1-ヘキシル）フルオレンを製造した（融点66℃～67℃）。HPLC分析によりこのサンプルの純度が99パーセント以上であり、スペクトルデータは表題の構造と一致した。

実施例 7-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン



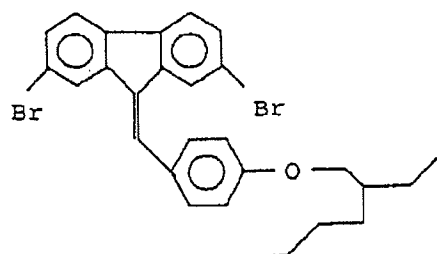
窒素雰囲気において0℃で30mLのピロリジン中の2,7-ジクロロフルオレン（6.4g、27ミリモル）の攪拌した懸濁液に6mLのメタノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの1M溶液を加えた。25mLのピリジン中のベンズアルデヒド（3.4g、32ミリモル）の溶液を10分かけて加え、オレンジ色の混合物を周囲温度において2時間攪拌した。この混合物を300mLの水に注ぎ、3時間攪拌し、黄色の固体を濾過してn-ヘプタンから再結晶させ、黄色の針結晶として2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン（融点87℃～88℃）を得た（7.8g、89.6パーセント）。PMR分析により、表題の構造と一致した。

実施例 8-2,7-ジブromo-9-(4-ジメチルアミノ-ベンジリデニル)フルオレン



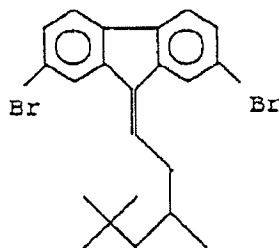
実施例 1 の方法を用い、オレンジ色の粉末として収率87.7パーセントで2,7-ジブromo-9-(4-ジメチルアミノベンジリデニル)フルオレンを製造した（融点214℃～216℃（トルエンから再結晶した））。PMR分析は表題の構造と一致した。

実施例 9-2,7-ジブromo-9-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンジリデニル)フルオレン



実施例 1 の方法を用いて 2, 7-ジブロモ-9-フルオレン及び 4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンズアルデヒドより 2, 7-ジブロモ-9-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンジリデニル)フルオレンを製造し、収率 77 パーセントで黄色の固体を得た (融点 68℃～70℃)。PMR 分析は表題の構造と一致した。

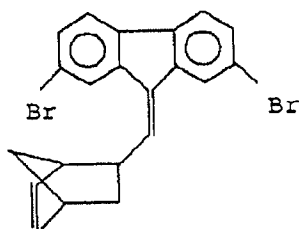
実施例 10-2,7-ジブロモ-9-(3,5,5-トリメチルヘキシリデニル)フルオレン



窒素雰囲気において -15℃ で 2,7-ジブロモフルオレン (14g、40 ミリモル) 及び ピリジン (40 mL) の攪拌した混合物に 8 mL のメタノール

中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの 1 M 溶液を加えた。ピリジン中の 3,5,5-トリメチルヘキサノール (7.6g、53 ミリモル) の溶液を滴加し、この反応混合物を室温において一晩攪拌した。この混合物を 600 mL の氷-水に注ぎ、1 時間攪拌し、淡黄色の固体を単離し、エタノールから再結晶させて淡黄色の粉末として表題の化合物を得た (融点 108℃～110℃、11.6g、64.7 パーセント)。PMR 分析は表題の構造と一致した。

実施例 11-2,7-ジブロモ-9-(5-ノルボルン-2-エニリデニル)フルオレン

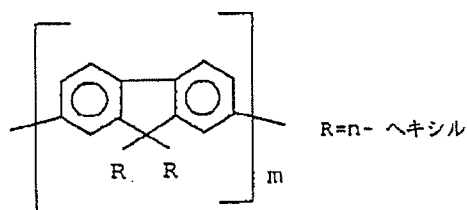


実施例10の方法に従って、2,7-ジブロモフルオレン及び5-ノルボルネン-2-カルボキシアルデヒドより表題の化合物を製造した。この化合物をエーテルで抽出し、エーテルを除去することにより褐色の固体を得た。これをn-ヘキサンより再結晶させ、褐色の結晶として表題の化合物を得た（融点118℃～120℃、収率62パーセント）。PMR分析及びHPLCはこの表題の化合物がエキソ及びエンド異性体の1：1混合物として得られたことを示した。

実施例12-ポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレニル-2,7'-ジイル)

乾燥した重合反応器に2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(4.03g、10.0ミリモル)、ニッケルクロリド-2,2'-ビピリジン錯体(Ni錯体)(43mg、0.15ミリモル)、亜鉛だすと(1.96g、30ミリモル)及びトリフェニルホスフィン(TPP)(1.31g、5ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素を数回満たし、最後にアルゴン

を満たした。乾燥ジメチルアセトアミド(DMAc)(10mL)を加え、反応器の内容物を攪拌し、80℃の油浴で加熱した。4時間後、固体ポリマーケーキが形成し、油浴温度を90℃に高めた。5.75時間後、10mLの乾燥トルエンを加え、攪拌し、加熱を続けた。トルエンを10mLずつ、6.5時間及び7.3時間において2回加えた。トルエンを最後に添加後、加熱及び攪拌を3.5時間続けた。この混合物を150mLのクロロホルムに注ぎ、濾過した。濾液中のクロロホルムはロータリーエバポレーターにより除去し、残留物をアセトンと攪拌した。得られた大きな黄色の粒子を真空オーブン内で70℃で18時間乾燥した。終了は3.10g、93.9パーセントであった。このポリマーは以下の構造を有していた。



インヘレント粘度は0.57dL/gであった。ゲル透過クロマトグラフィーによりMw 39,630 ドルトン、Mn 16,020 ドルトンであり、多分散度が2.47であることが示された。重合度mは48であった。5℃/minにおける示差走査熱量計(DSC)分析により、193℃及び249℃を中心とする2つの発熱転移点が見られ、これは液晶であることを示している。ガラス転移点は示されなかった。

比較のため、同じ化学組成とされるFukudaのポリマーは6.8の多分散度、14のポリスチレンに対する重合度、55℃のガラス転移温度を有し、結晶性は有していなかった。

実施例13-ポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7'-ジイル)

溶媒がN-シクロヘキシルピロリジノン(20mL)であることを除き、

生成物を精製し、単離した。終了は3.30g、100パーセントであった。インヘレント粘度は0.54dL/gであった。

実施例14-ポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7'-ジイル)

乾燥重合反応器にニッケルクロリド(52mg、0.4ミリモル)、2,2'-ビピリジン(62.4mg、0.4ミリモル)、亜鉛ダスト(5.76g、88ミリモル)、及びTPP(3.76g、14.0ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素を数回満たし、最後にアルゴンを満たした。乾燥DMAc(5mL)を加え、反応器の内容物を攪拌し、90℃の油浴で15分間加熱して活性Ni(0)触媒を発生させた。17mLの乾燥DMAc中の2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(8.06g、20.0ミリモル)の脱気した溶液をシリンジで2回にわけて加え、重合を4.5時間行った。単離したポリマーは0.35dL/gのインヘレント粘度を有していた。

このポリマーの薄フィルムをガラススライド上で熔融させ、交差偏光のもとでホットステージ顕微鏡で観察した。200℃以上で強力な複屈折が観察され、これ

は、DSC 分析によって示唆されているように、このポリマーが結晶から液晶に転移したことを示している。

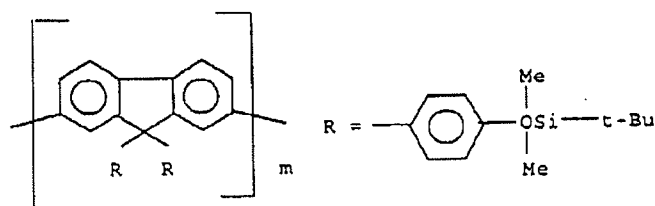
実施例15ーポリ(9,9- ジ-n- ヘキシルフルオレン-2,7'-ジイル)の光ルミネセンス

実施例14で製造したポリマーの希釈クロロホルム溶液を石英プレート上にスピコートして密な均一なフィルムを得た。381nm における励起によって光ルミネセンスを得た。放出された光は強力な青色であり424nm でメジャーな最大を、そして445nm 及び475nm でマイナーな最大を示した。Fukudaにより報告されたスペクトルは495nm を中心とするブロードなピークからなっており、425nm でとてもマイナーなピークを示した。このスペクトルの差は、Fukudaのポリマーが本発明のポリマーと実質的に異なっていることを示している

。

実施例16ーポリ(9,9- ジ-(4-t-ブチルジメチルシロキシフェニル)フルオレン-2,7'-ジイル)

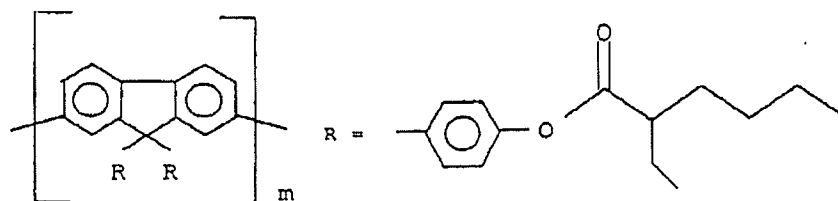
反応器にニッケルクロリド(27mg、0.2 ミリモル)、2,2'- ビビリジン(34mg、0.22ミリモル)、亜鉛ダスト(1.5g、23ミリモル)及びTPP(2.62g、10ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、アルゴンで数回満たした。乾燥DMAc(30mL)を加え、反応器の内容物を攪拌し、70℃の油浴で1時間加熱して活性触媒を発生させた。2,7-ジブROMO-9,9- ジ-(4-t-ブチルジメチルシロキシフェニル)フルオレン(7.36g、10.0ミリモル)を加え、23時間重合を行った。固体をテトラヒドロフラン(THF)に懸濁し、このスラリーを濾過して無機物質を除去した。このTHF 溶液をロータリーエバポレーターでストリップし、残留物をエーテルで抽出した。黄色の粒状固体としてエーテル不溶性ポリマーが得られ、これは0.28dL/gのインヘレント粘度を有していた。ゲル透過クロマトグラフィー分析によってMw 31,120 ドルトン、Mn 20,970 ドルトン、そして1.48の多分散度が示された。このポリマーは以下の構造を有していた。



実施例17-ポリ(9,9-ジ(4-(2-エチルヘキサノイルオキシ)フェニル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器にTPP(2.62g、10ミリモル)、2,7-ジブromo-9,9-ジ-(4-(2-エチルヘキサノイルオキシ)フェニル)フルオレン(8.9g、11.7ミリモル)、沃化カリウム(0.22g、1.3ミリモル)、DMAc(29mL)

及びトルエン(10mL)を入れた。トルエンとの共沸混合物として少量の水を蒸発させた。反応器を70℃の油浴中で加熱し、アルゴン雰囲気で攪拌し、これにニッケルクロリド(26mg、0.2ミリモル)及び亜鉛ダスト(2.0g、30ミリモル)を加えた。20時間後、さらにニッケルクロリド(20mg)を加え、この混合物をさらに24時間反応させた。この溶液を濾過して無機物質を除去し、濾液を300mLのエーテルと混合した。濾過し、エーテルで1回以上洗浄し、真空オーブン内で70℃で一晩乾燥することにより、黄色の粒子として生成物が得られた。このポリマーは0.37dL/gのインヘレント粘度、 M_w 36,280 ドルトン、 M_n 20,700 ドルトン、1.75の多分散度を有していた。このポリマーの構造は以下の通りである。



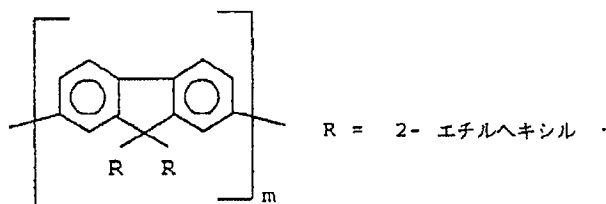
この得られたポリマーのTHF中の溶液は、389nmにおいて広範な吸収最大を示し、50,000のモル吸光係数、及び417、439及び473nmにおける光ルミネセンスピークを示した。

実施例18-ポリ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器に2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(2.75g、5ミリモル)、亜鉛ダスト(0.98g、15ミリモル)、 $NiCl_2$ -ビピリジン錯体(21.5mg、0.

075 ミリモル)及びTPP(0.66g、2.5ミリモル)を入れた。反応器を排気し、窒素で数回満たした。N-シクロヘキシルピロリジノン(3mL)を加え、内容物を窒素雰囲気にお

いて80℃油浴において攪拌した。22時間後、油浴の温度を90℃に高め、合計31時間重合を行った。反応混合物をクロロホルムと混合し、ろ過した。ろ液を濃縮し、メタノールと混合して黄色の固体を得た。この固体をトルエン(15mL)に溶解し、シクロヘキサンを用いて短いシリカゲルカラムに通した。シクロヘキサン溶液を濃縮し、メタノールと混合してポリマーを黄色の固体として沈澱させた。インヘレント粘度は0.15dL/gであった。このポリマーの構造は以下の通りであった。

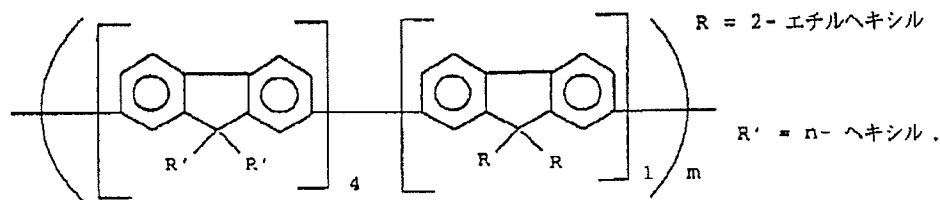


このポリマー少量を顕微鏡スライド上で230℃において熔融させ、ゆっくり室温まで冷却した。その間、交差偏光を観察した。175℃において複屈折が現れた。このフィルムを室温から加熱すると、165℃において等方性に転移し、液晶であることが明らかとなった。

実施例19-コポリマー

反応器に2,7-ジクロロ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(0.92g、2ミリモル)、2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(3.2g、8ミリモル)、TPP(1.31g、5.0ミリモル)、NiCl₂-ビピリジン錯体(43mg、0.15ミリモル)及び亜鉛ダスト(1.96g、30ミリモル)を加えた。この反応器を排気し、窒素で数回満たし、次いでDMAc(10mL)を加えた。この混合物を80℃で7時間、そして90℃で15時間攪拌した。この反応混合物をクロロホルムと混合し、ろ過した。ろ液を濃縮し、コポリマーをアセトン中で沈澱させ、真空オ

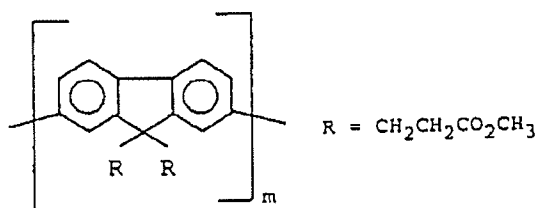
ーブン内で50℃で一晩乾燥した。このコポリマーの構造は以下の通りである。



このコポリマーは0.35dL/gのインヘレント粘度、及びDSCで測定し89℃のT_gを有していた。

実施例20ーポリ(9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン-2,7'-ジイル)

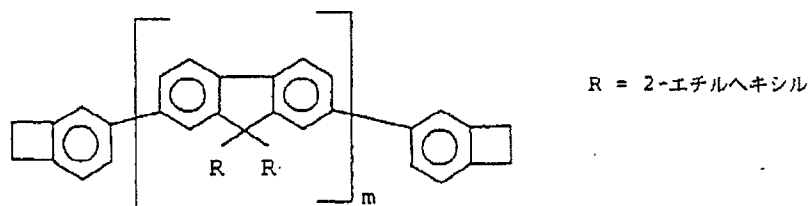
反応器にTPP(2.0g、7.67ミリモル)、亜鉛ダスト(2.02g、30.9ミリモル)及び臭化ニッケル(0.22g、1.0ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素で数回満たした。この反応器にジメチルホルムアミド(DMF)(5mL)を加え、この混合物を40℃で15分間攪拌した。次いで、あらかじめ窒素でフラッシュしておいたDMF(10mL)中の2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン(4.96g、10ミリモル)を加えた。80℃で48時間重合を行った。この反応混合物をクロロホルムに溶解し、濾過した。クロロホルム層をすいで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を除去すると、黄色の固体が得られ、これは以下の構造を有していた。



実施例21ーベンゾシクロブテン(BCB)キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器に2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(11.0g、20ミリモル)、亜鉛ダスト(3.92g、60.0ミリモル)、ニッケル錯体(172mg、0.6ミリモル)及びTPP(2.62g、10ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素で数回満たした。この反応器にあらかじめ窒素でフラッシュしておいたDMF(20mL)中の4-ブromoベンゾシクロブテン(Br-BCB)(1.10g、6ミリモル)を加えた。内容物を窒素

雰囲気において75℃で24時間攪拌した。この反応混合物を50mLのトルエンに溶解し、濾過し、濾液を水で洗浄した。このトルエン溶液を室温において5mLの70パーセントt-ブチルヒドロペルオキシドと共に一晩攪拌した。過剰のペルオキシドを亜硫酸水素ナトリウムの水溶液と共に捨て、トルエン溶液を水で洗浄し、蒸発させて乾燥した。残留物をヘキサンで抽出して所望の生成物をトリフェニルホスフィンオキシドから分離した。ヘキセン溶液をシリカゲルカラムに通し、蒸発させて5.1gの以下の樹脂を得た。



この生成物のプロトンNMR はmが7.4であることを示した。

この材料の薄フィルムを交差偏光のもとでホットステージ顕微鏡にて観察した。これは強力な複屈折であり、液晶の存在を示している。150℃に加熱するとこの複屈折は消失し、室温に冷却すると再び現れた。

実施例22-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

5.55g(10.0ミリモル)のフルオレンモノマー、0.54g(3ミリモル)のBr-bcb、1.91g(29.2ミリモル)の亜鉛ダスト、79mg(0.28ミリモル)のニッケル錯体、1.31g(5ミリモル)のTPP及び10mLのDMAcを用いて実施例21を繰り返した。この反応は80℃において16.5時間行った。この生成物は、プロトンNMRにより測定したところ、m=7.2であることを除き、実施例21と同じ構造を有していた。この樹脂の薄フィルムを交差偏光のもとでホットステージ顕微鏡にて観察した。このフィルムは室温において強力な複屈折であり、液晶であることを示している。このフィルムを220℃に30分間、そして250℃に1.5時間加熱すると、不溶性のフィルムが得られ、これはBCB基が実質的に反応し、架橋したポリマーを与えたことを示している。

実施例23-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-

ジイル

250mL の三口丸底フラスコに塩化ニッケル(0.156g、12ミリモル)、2,2'-ビ
ピリジン(0.188g、12ミリモル)、TPP(5.24g、20ミリモル)及び亜鉛ダスト(7.8
4g、120 ミリモル)を窒素雰囲気で入れた。シリンジにより40mLのDMAcを加えた。
。灰色のスラリーを攪拌し、80℃で15分間加熱し、この際、触媒混合物は赤色に
変化した。2,7-ジブロモ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(21.94g、40
ミリモル)、Br-BCB(2.93g、16ミリモル)及び30mLのDMAcの混合物をこの触媒に15
分かけて滴加し、この反応混合物を80℃で一晩攪拌した。

この反応混合物を室温に冷却し、200mL のヘキサンで希釈し、珪藻土の層を通
して濾過し、この珪藻土をヘキサンで洗浄した(3×

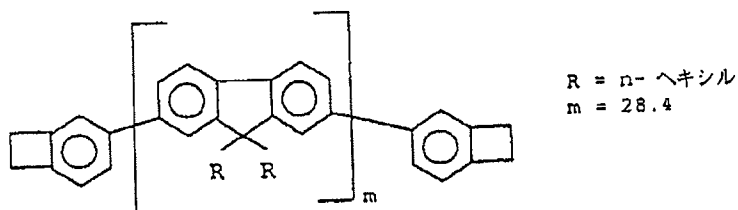
40mL)。この濾液に10mLの70パーセントt-ブチルヒドロペルオキシド溶液を加え
、得られた混合物を室温で一晩攪拌し、珪藻土を通して濾過した。この濾液の上
部ヘキサン層を回収し、飽和NaCl溶液で洗浄し、水洗し、MgSO₄上で乾燥した。
このヘキサン溶液を50mLまで濃縮し、0℃で数時間冷却し、過剰のトリフェニル
ホスフィンオキシドを沈澱させ、濾液を蒸発させて黄色の半固体(16g、収率93パ
ーセント)を得た。この物質は実施例21と同じ構造(但しm=5.3)であることが
見出された。

この物質の固体状態における他の特性は以下の通りである。100℃まで液晶、
強UV吸収(λ_{\max} 365nm)、447、473 及び511nm でマイナーなピークを有する419
nm における光ルミネセンス。薄フィルムを200℃で1時間、225℃で1時間、
そして250℃で1時間硬化させた。このフィルムのUV吸収は硬化前後で本質的に
同じであるが、メジャーな光ルミネセンスピークは512nm にシフトした。

実施例24-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ-n-ヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

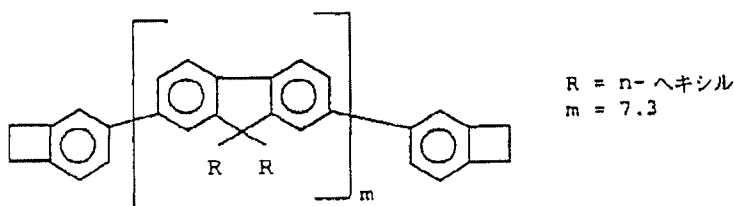
反応器に2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(8.1g、20ミリモル)
、Br-BCB(1.1g、6ミリモル)、ニッケル錯体(172mg、0.6ミリモル)、亜鉛ダス
ト(3.92g、60ミリモル)、TPP(2.62g、20ミリモル)及び30mLのキシレンとDMF の
1:4混合物を入れた。この反応混合物を窒素雰囲気において80℃で攪拌した。
1.5 時間後、さらに10mLの溶媒混合物を加え、20時間攪拌を続けた。生成物混合

物をクロロホルム(100mL)に溶解し、濾過した。真空においてクロロホルムを除去し、残留物をアセトン(600mL)と共に攪拌した。このアセトン不溶性固体を濾過により単離し、真空中60℃において一晚乾燥し、3.89gの黄色の粒子を得た。これはプロトンNMRにより以下の通りであることが同定された。



この物質の固体フィルムは382nmにおけるUV吸収、及び427、440及び481nmにおける光ルミネセンスを示した。

このアセトン溶液を濃縮し、エタノール(300mL)と混合した。沈澱した固体を単離し、乾燥して2.22gの淡黄色の粒子を得た。これはプロトンNMRにより以下の通りであることが同定された。



この物質の固体フィルムは383nmにおけるUV吸収、及び421、442及び475nmにおける光ルミネセンスを示した。

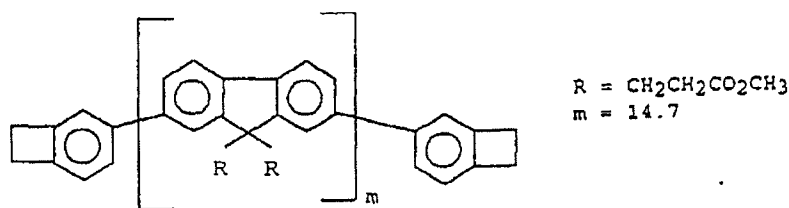
このフィルムを実施例22のようにして硬化させても発光波長はシフトしなかった。両者の物質のDSC分析により、BCBの架橋反応による、予想される発熱が示された。

実施例25-BCBキャップオリゴ(9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器に2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン(9.92g、20ミリモル)、ニッケル錯体(172mg、0.6ミリモル)、亜鉛ダスト(2.93g、60ミリモル)及びTPP(2.62g、10ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素

で数回満たした。この

反応器にあらかじめ窒素で45分間フラッシュしたDMAc(30mL)中のBr-BCB(1.46g、8ミリモル)の溶液を加えた。この混合物を80℃で20時間攪拌した。反応生成物をクロロホルム(300mL)で希釈し、ろ過した。ろ液を濃縮し、エタノール(300mL)で懸濁し、微細な黄色の固体を得た。これをろ過し、メタノールで洗浄した。この生成物を真空中50℃で一晩乾燥した。プロトンNMR 分析によって以下の構造であることが示された。



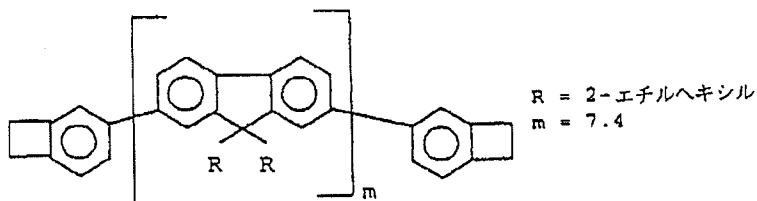
この樹脂は25℃から300℃へ最初のDSC スキャンの間に多くの転移を示した。再スキャンは151℃のT_gを示した。この物質の固体フィルムは368nmにおけるUV吸収並びに431及び466nmにおける同じ強度(後者の方がブロードである)の光ルミネセンスを示した。実施例22の方法によって硬化させると、発光ピークが540nmにシフトした。

実施例26-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

37.9g(60ミリモル)の2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン、11.8g(180ミリモル)の亜鉛ダスト、4.4g(24ミリモル)のBr-BCB、7.8g(30ミリモル)のTPP、0.52g(1.8ミリモル)のニッケル錯体及び90mLのDMAcを用いて実施例21を繰り返した。80℃で23時間反応させた後、反応器の内容物をトルエンと混合し、塩酸水溶液と攪拌し、過剰の亜鉛を消費させた。このトルエン溶液を水で2回洗浄し、蒸発させて黄色のシロップを得た。これをヘキ

サン(500mL)に溶解し、50mLの70パーセントt-ブチルヒドロペルオキシドと共に一晩攪拌した。亜硫酸水素ナトリウムの水溶液と共に攪拌することによって過剰のペルオキシドを破壊させ、このヘキサン溶液を数回水で洗浄した。溶媒を蒸発

させることにより得られた黄色の固体をシリカゲルの短いカラム（直径2インチ、高さ2インチ）に通した。所望の生成物を数リットルのヘキサンで流出させた。合わせたヘキサン溶液を再び蒸発させ、残留物を80mLのトルエンに溶解した。このトルエン溶液を細い流れとして1.2Lの攪拌したメタノールに注いだ。沈澱した固体ケーキを集め、ヘキサンに溶解し、この溶液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。この溶液を蒸発させてオイルを得た。これを90℃、0.5mmHgにおいて揮発物を除去し、以下の構造を有するBCB-キャップオリゴマーを14.8g得た。



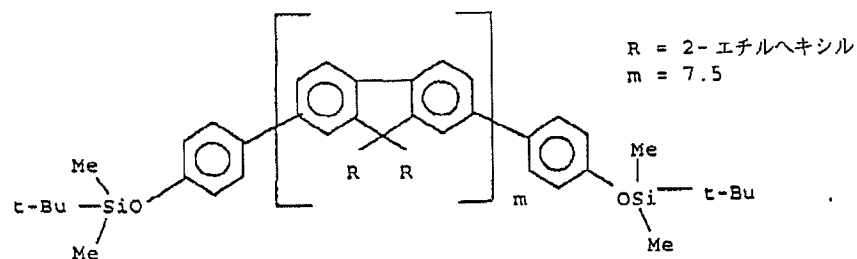
この物質のサンプル1gを、排気及びアルゴン充填を数回繰り返した丸底フラスコに入れた。次いでこのフラスコを油浴に入れ、150℃に加熱し、0.3mmHgに30分間排気した。フラスコにアルゴンを満たした後、油浴の温度を180℃に高めた。アルゴン雰囲気においてこの温度でサンプルを24時間加熱し、そして冷却した。DSC分析によって、BCB基の44パーセントがB段階の間に反応したことが示された。このB段階樹脂のキシレン溶液を用いて石英ディスク上にスピンコートした。このディスクを窒素雰囲気において25℃から250℃に3℃/minの速度で加熱し、250℃に1時間保持した。これにより、ピンホール及び他の欠陥が本質的にない、光ルミネセンス（

青）の高い、滑らかな、架橋したフィルムが得られた。

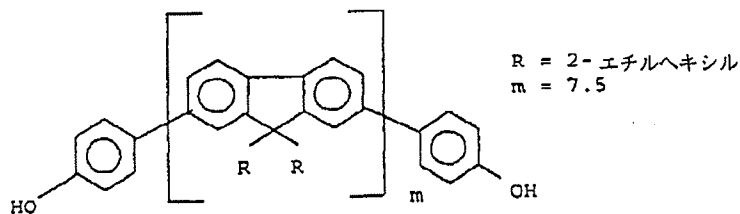
実施例27-ヒドロキシフェニルキャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

19g(30ミリモル)の2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン、6g(90ミリモル)の亜鉛ダスト、3.45g(12ミリモル)の4-ブromoフェニル-t-ブチルジメチルシリルエーテル、3.9g(15ミリモル)のTPP、0.26g(0.9ミリモル)のニッケル錯体及び50mLのDMAcを用いて実施例21を繰り返した。80℃で21時間反応を行った。反応混合物をトルエン(200mL)で希釈し、フィルターを通して濾過して

未反応の亜鉛を除去した。この溶液からロータリーエバポレーターによりトルエンを除去し、残留物を水と振盪し、ヘキサンで抽出した。このヘキサンを再びフィルターを通して濾過し、溶液を15mLの70パーセント t -ブチルヒドロペルオキシドと共に一晚攪拌した。亜硫酸水素ナトリウムの水溶液と共に攪拌することによって過剰のペルオキシドを破壊させ、この溶液を繰り返して水で洗浄した。濾過によってトリフェニルホスフィンオキシドを除去した。ヘキサンを蒸発させ、さらに120℃、0.5mmHgにおいて1時間で揮発物を除去し、半固体を得た。これをトルエン(60mL)に溶解し、このトルエン溶液を細い流れとしてメタノールに注いだ。この半固体の沈殿したケーキをヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を乾燥し、ストリップすることによって、10.0gの、強力な光ルミネセンス(青)を示す半固体が得られた。この物質のNMRスペクトルは以下の予想される構造と一致した。



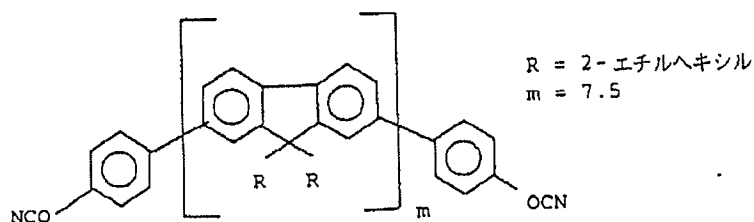
上記物質をテトラヒドロフラン(100mL)と濃塩酸(5mL)の溶液で6時間還流して脱シリル化を行った。この生成物のNMRスペクトルは以下の予想される構造と一致した。



実施例28-シアナトフェニルキャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

実施例27からのフェノール性物質(6.5g)をメチレンクロリド(75mL)に溶解し、

反応器中で2.5gのシアノゲンブロミドと混合した。得られた溶液を -20°C に冷却し、これに3mLのトリエチルアミンと10mLのメチレンクロリドの溶液を3分かけて加えた。この混合物を -10°C において1時間攪拌し、次いで希塩酸で洗浄し、無塩硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を除去すると、6.5gの褐色のオイルが得られた。これはシアネート基について予想される赤外吸収バンドを示し、フェノール基に対する吸収バンドは示さなかった。このオイルを短いシリカゲルカラムに通してさらに精製し、強力な光ルミネセンス（青）を示す黄色の半固体が得られた。この物質のNMRスペクトルは以下の予想される構造と一致した。

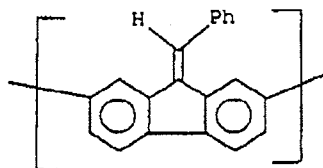


実施例29-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレンの重合

磁気攪拌器、ゴム隔壁、並びに真空及び窒素マニホールドに雪像された入口を備えた乾燥反応器にTPP(2.00g、8ミリモル)、亜鉛ダスト(3.02g、31ミリモル)、及びニッケル錯体(0.26g、1ミリモル)を加えた。この反応器を7回排気及び窒素パージを行い、 40°C に加熱した。1-メチル-2-ピロリジノン(NMP)(10mL)をシリンジで加えた。この反応混合物を約250rpmで攪拌した。数分後、この溶液は赤褐色に変色した。この反応混合物にNMP(7.0mL)中の2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン(3.23g、10ミリモル)の溶液を加えた。これを 80°C において48時間攪拌した。

この反応混合物をアセトン(300mL)に注ぎ、ポリマーを沈澱させた。橙-灰色の沈澱を集め、アセトン($2 \times 100\text{mL}$)で洗浄した。風乾後、固体を粉末に粉碎し、この粉末を250mLの3NのHClにゆっくり加えた。この混合物を3時間攪拌し、この際、沈澱はオレンジ色であった。この固体を集め、水で洗浄し($3 \times 100\text{mL}$)、次いで一晩風乾した。次いでこの固体を真空オーブン内で 60°C で一晩乾燥し、2.46g(収率98パーセント)のオレンジ色の粉末を得た。収率及びスペクトルデータに

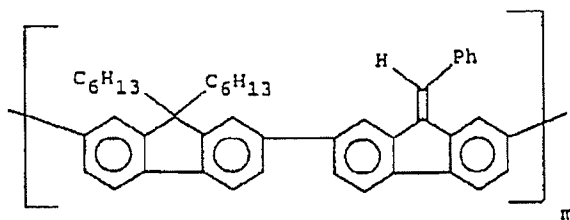
基づき、このポリマーの構造は以下の通りである。



クロロホルム溶液から石英ディスク上にキャストしたこのポリマーのフィルムは、368nm を中心とする強力なUV吸収及び571nm を中心とするブロードな光ルミネセンスバンドを示した。

実施例30-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレンと2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンの共重合(1:1)

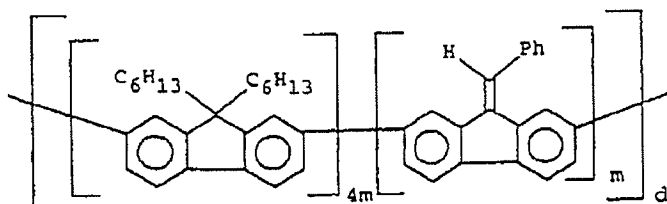
1.62g(5 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン及びDMAc(15.0mL)中の2.02g(5 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンを用いて実施例29を繰り返した。この反応混合物をメチレンクロリド(200mL)に加え、得られた溶液を濾過して未反応の亜鉛を除去した。この濾過した溶液を濃縮後、アセトン(300mL)にゆっくり加えて精製物を沈澱させた。黄色の沈澱を集め、アセトンで洗浄し(3×50mL)、乾燥して1.79gの1:1コポリマーを得た。その構造は以下に示すように変化可能であり、2つのモノマーユニットのブロックからなっている。クロロホルム溶液から石英ディスク上にキャストしたフィルムは、370nm を中心とする強力なUV吸収並びに417 及び551nm を中心とする光ルミネセンスバンドを示した。このコポリマーは以下の構造で表される。



実施例31-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレンと2,7'-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンの共重合(1:4)

0.65g(2 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン及びNMP(15m

L)中の3.23g(8 ミリモル)の2,7'-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンを用いて実施例30を繰り返した。この反応混合物を80℃で48時間攪拌し、次いでメチレンクロリド(200mL)に加えた。このメチレンクロリド溶液をフィルターを通して濾過し、亜鉛を除去した。濾過した溶液を濃縮後、アセトン(200mL)にゆっくり加え、1.0gの黄色のポリマーを得た。アセトン溶液を濃縮し、エタノール(200mL)にゆっくり加えてさらにポリマー(1.3g)を沈澱させた。収率及びスペクトルデータに基づき、このポリマーの構造は以下の通りである。



クロロホルム溶液から石英ディスク上にキャストしたフィルムは、370nmを中心とする強力なUV吸収並びに470及び522nmを中心とする光ルミネセンスバンドを示した。

実施例32-2,7-ジクロロ-9-(3,5,5-トリメチルヘキシリデニル)フルオレンの重合

DMF(15mL)中の4.5g(10 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-(3,5,5-トリメチルヘキシリデニル)フルオレンを用いて実施例29を繰り返した。この反応混合物を80℃で28時間攪拌した。この反応混合物をアセトン(200mL)に加え、生成物を沈澱させた。この沈澱を集め、風乾し、粉末に粉砕し、次いで3N HClの水溶液(300mL)に加えた。こ

の混合物を3時間攪拌し、亜鉛金属を溶解させた。黄橙色の沈澱を集め、メタノール(3×100mL)及びアセトン(3×100mL)で洗浄し、乾燥して2.5gの生成物を得た。この生成物は熱い1,2-ジクロロベンゼンに可溶であった。融点は306℃であった。

実施例33-2,7-ジクロロ-9-(5-ノルボルネニリド-2-エン)フルオレンの重合

DMF(20mL)中の4.3g(10 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-(5-ノルボルネニリド-2-エン)フルオレンを用いて実施例29を繰り返した。この反応混合物を80℃で26時

間攪拌した。この反応混合物をアセトン(200mL)に加え、生成物を沈澱させた。

この沈澱を集め、風乾し、粉末に粉碎し、次いで3N HClの水溶液(300mL)に加えた。この混合物を3時間攪拌し、亜鉛金属を溶解させた。沈澱を集め、メタノール(3×100mL)及びアセトン(3×100mL)で洗浄し、乾燥して3.0gの生成物を得た。

。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G61/10 C07C25/00 C09K11/06		International Application No. PC1/US 95/12290
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C07C C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 702 870 A (THOMSON CSF) 23 September 1994 see page 4, line 30 - line 31; claims 1,7; figure 2	1
A	EP 0 348 717 A (BAYER AG) 3 January 1990	
A	EP 0 085 185 A (UNION CARBIDE CORP) 10 August 1983	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation, or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 November 1996		Date of mailing of the international search report 0 6. 12. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/US 96/12290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2702870	23-09-94	NONE	
EP-A-0348717	03-01-90	DE-A- 3821567	28-12-89
		JP-A- 2045521	15-02-90
		US-A- 5102971	07-04-92
EP-A-0085185	10-08-83	US-A- 4400499	23-08-83
		CA-A- 1205599	03-06-86
		JP-C- 1357144	13-01-87
		JP-A- 58118826	15-07-83
		JP-B- 61021966	29-05-86

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, S
G

(72)発明者 シェング, ウィリアム, アール.
アメリカ合衆国, ミシガン 48657, サン
フォード フランシス ショアーズ 4408

(72)発明者 ルーフ, ゴードン, アール.
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッ
ドランド, イーストローン ドライブ ビ
ー 8 1903